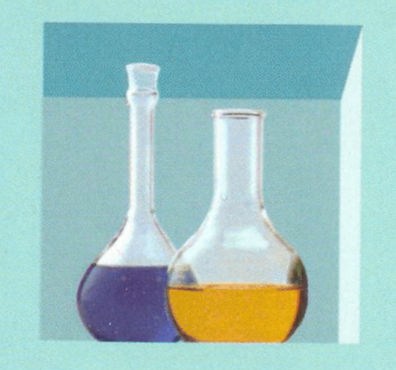
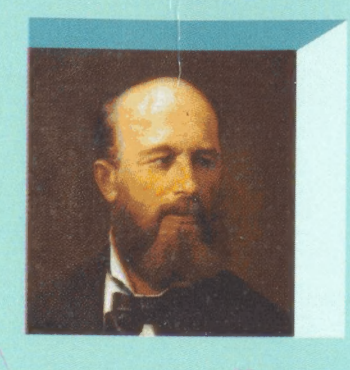
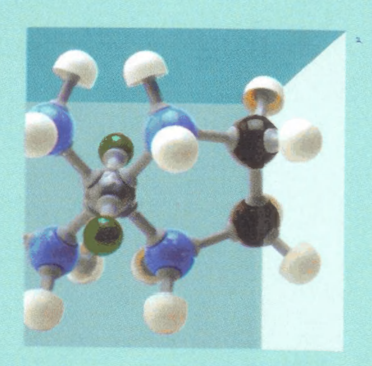
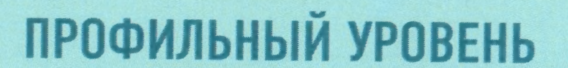
А.А. Карцова
А.Н. Лёвкин

ХИМИЧЕСКИЙ ЛИЦЕЙ



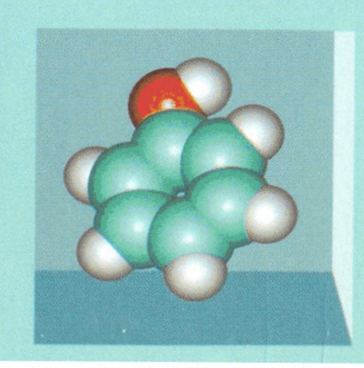
ХИМИЯ



ПРОФИЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ







ХИМИЧЕСКИЙ ЛИЦЕЙ

А.А. Карцова, А.Н. Лёвкин

ХИМИЯ

10 класс

Профильный уровень

Учебник для учащихся общеобразовательных учреждений

Рекомендовано Министерством образования и науки Российской Федерации



Москва
Издательский центр
«Вентана-Граф»
2011

Предисловие

Дорогие друзья!

В этом году вы приступаете к изучению органической химии. В чём же её особенности? В 1857 г. немецкий химик Август Кекуле определил органическую химию как химию соединений углерода. Молекулы всех органических соединений содержат углерод.

Поражает удивительный факт: число всех известных в настоящее время неорганических соединений составляет немногим более полумиллиона, а органических – превысило 60 миллионов! Тайну такого разнообразия мира органических веществ нам и предстоит раскрыть в курсе органической химии.

Многие органические вещества выделены из природных источников (например, белки, сахар, глюкоза, ванилин, лимонная кислота и т. д.). Но большинство из них синтезировано в химических лабораториях.

В изучении органической химии вам будет помогать этот учебник. Несколько слов о его особенностях.

После теоретического введения подробно рассматриваются различные классы органических веществ. Последовательность изложения такова: определение, гомология и изомерия веществ данного класса, номенклатура (система составления названий), пространственно-электронное строение молекул, прогноз реакционной способности, физические и химические свойства, получение и применение. Советуем рассматривать перечисленные вопросы не сами по себе, изолированно друг от друга, а во взаимной связи.

После каждого из параграфов сформулированы основные выводы и выделены ключевые понятия. Вопросы и задания разного уровня сложности в конце параграфов помогут вам проверить, насколько глубоко и прочно вы усвоили материал, и развить умения для практического использования полученных знаний. Параграфы, отмеченные значком (✱), содержат дополнительный материал, предназначенный для углублённого изучения. В тексте некоторых параграфов информация, не обязательная для запоминания, выделена иным шрифтом и отмечена соответствующими значками.

Все термины, содержание которых раскрывается в тексте параграфа, выделены жирным шрифтом. Курсивом отмечены новые понятия, впервые встречающиеся в учебнике, либо те, на которые при чтении параграфа надо обратить особое внимание.

В учебнике представлены лабораторные опыты и практические работы разного уровня сложности. Некоторые из них могут быть выполнены в школьной химической лаборатории только при наличии соответствующего оборудования, обеспечивающего строгое соблюдение правил техники безопасности.

Будем благодарны за пожелания и замечания по содержанию и оформлению учебника. Наш адрес: andgray@yandex.ru. Желаем вам успехов в освоении интереснейшей науки – органической химии!

Авторы

Глава 1

Введение в курс органической химии

Термин «органическая химия» был введён в 1808 г. шведским химиком Иёнсом Якобом Берцелиусом (1779–1848). По его представлениям, цель органической химии заключается «в описании внутренней структуры растений, животных и химических процессов, из которых состоит жизнь», и, соответственно, *органическими* назывались такие соединения, которые являлись продуктами жизнедеятельности растительных и животных организмов. Немецкий химик Август Кекуле в своём учебнике (1861 г.) определил органическую химию как *химию углерода*. Характерной особенностью элемента углерода является способность его атомов соединяться прочными ковалентными связями друг с другом с образованием разнообразных по структуре и размерам *углеродных цепочек*. Позднее (1889 г.) профессор Берлинского университета Карл Шорлеммер определит органическую химию как химию углеводородов (C_xH_y) и их производных. Органические соединения образованы в основном атомами таких элементов, как углерод (он входит в состав молекул всех органических веществ), водород, кислород, азот, галогены, сера, фосфор, называемых *органогенами*.

Но начнём по порядку. ***Органическая химия*** возникла как химия соединений растительного и животного происхождения. Прежде всего человек познакомился с теми органическими соединениями, которые служили ему в повседневной жизни.

Многие из природных органических веществ ещё в древности использовались в различных производствах: при изготовлении красителей, лекарственных препаратов и т. д. Органические вещества менее прочны и менее долговечны, чем неорганические: воду *(неорганическое вещество)* можно вскипятить, пар – нагреть, например до 1000 °С, затем охладить, превратив снова в воду. Растительное масло *(органическое вещество)* при нагревании начинает дымить, гореть и перестаёт быть растительным маслом. Почти все органические соединения горят. Долгое время считалось, что органические вещества могут быть только составной частью живой ткани и для их получения необходима «жизненная сила», которая содержится только в живой ткани и регулирует процессы жизнедеятельности. При нагревании и воздействии каких-либо химических реагентов органические соединения превращались в неорганические (воду, золу, газ). А вот обратное превращение – переход веществ «неживой» (минеральной) природы к «живой» (органической) – считалось невозможным без участия чего-то свыше, от человека не зависящего. Тем не менее экспериментальные факты опровергали участие *«жизненной силы»* в превращениях органических веществ в неорганические и наоборот.

Вот некоторые из этих фактов.

Одним из первых экспериментальных доказательств было получение в 1824 г. Фридрихом Вёлером (1800–1882), учеником Берцелиуса, органического соединения *(щавелевой кислоты)* при гидролизе неорганического вещества *(дициана)*:

$$\underset{\text{дициан}}{N{\equiv}C{-}C{\equiv}N} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} \underset{\text{щавелевая кислота}}{HOOC{-}COOH}$$

В 1828 г. Ф. Вёлер сообщает о превращении неорганического соединения *цианата аммония* в *мочевину* (карбамид) – конечный продукт метаболизма (от греч. *metabole* – «перемена», «превращение») белков:

$$\underset{\text{цианат аммония}}{NH_4OCN} \xrightarrow{t} \underset{\text{мочевина}}{(NH_2)_2CO}$$

И в этом же году учёный осуществляет направленный синтез мочевины из неорганических соединений – аммиака и углекислого газа:

$$2NH_3 + CO_2 \xrightarrow{t,\ p} (NH_2)_2CO + H_2O$$

Эта реакция проходила при высокой температуре и давлении, но вот жизненная сила здесь была ни при чём. «...Я не в силах больше молчать, – пишет Вёлер своему учителю, – и должен сообщить Вам, что могу получить мочевину без помощи почек собаки, человека и вообще без участия какого-либо живого существа...»

В 1845 г. ученик Вёлера немецкий химик Адольф Кольбе (1818–1884), используя в качестве исходного сырья уголь, синтезирует по следующей схеме *органические кислоты* – трихлоруксусную и уксусную:

$$C \rightarrow CS_2 \rightarrow CCl_4 \rightarrow Cl_2C{=}CCl_2 \rightarrow \underset{\text{трихлоруксусная кислота}}{Cl_3CCOOH} \rightarrow \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3COOH}$$

Работы по синтезу органических соединений из неорганических, выполненные французским химиком Марселеном Бертло (1827–1907), также убедительно показали несостоятельность гипотезы «жизненной силы».

Пропуская над раскалённой медью сероуглерод и сероводород, учёный получает *метан*:

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu \rightarrow \underset{\text{метан}}{CH_4} + 4Cu_2S$$

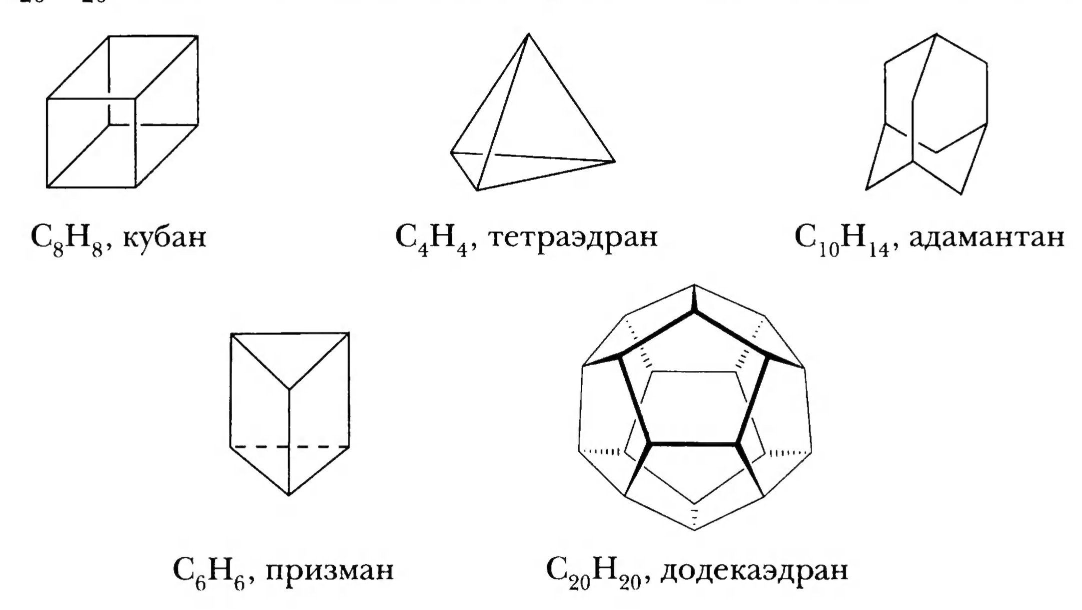
Взаимодействием оксида углерода (II) с раствором щёлочи и последующим гидролизом образовавшейся соли Бертло синтезирует *муравьиную кислоту*:

$$CO + NaOH \xrightarrow{t,\ p} HCOONa \xrightarrow{H_2O,\ HCl} \underset{\text{муравьиная кислота}}{HCOOH} + NaCl$$

К настоящему времени число органических соединений существенно превысило 60 миллионов, а неорганических составляет около 600 тысяч! Большинство органических веществ синтезировано в лабораториях и в природе отсутствует. В дальнейших главах учебника мы попытаемся разобраться, что явилось причиной многочисленности и многообразия органических веществ.

Ежедневно в мире синтезируется 10 000 новых химических соединений, 97% которых приходится на долю органических веществ. Химик-органик сродни архитектору — конструирует новые, ранее неизвестные соединения.

Есть неотразимое очарование в структурах многих творений, например таких, как каркасные углеводороды *тетраэдрана* (C_4H_4) и его стабильного тетратретбутильного производного, *кубана* (C_8H_8), *адамантана* ($C_{10}H_{14}$), *призмана* (C_6H_6), *додекаэдрана* ($C_{20}H_{20}$) и их многочисленных производных, созданных в конце XX в.



C_8H_8, кубан C_4H_4, тетраэдран $C_{10}H_{14}$, адамантан

C_6H_6, призман $C_{20}H_{20}$, додекаэдран

§1. Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова

19 сентября 1861 г. на химической секции 36-го съезда немецких врачей и естествоиспытателей в г. Шпейере профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров сформулировал основные положения *теории химического строения органических соединений.*

Что же предшествовало возникновению теории Бутлерова? Какие факты и положения, установленные ранее, способствовали возникновению этой теории органической химии?

Во-первых, появление *доструктурных теорий*, среди которых важнейшими являются *электрохимическая теория* Берцелиуса, *теория радикалов* Либиха, *теория типов* Жерара – Лорана.

Согласно электрохимической теории Берцелиуса любое органическое вещество может быть представлено как соединение, состоящее из двух разноимённо заряженных частей: положительной и отрицательной. Химические реакции с участием таких органических веществ происходят в строгом соответствии с принципом: положительно заряженный фрагмент молекулы может замещаться только на положительную частицу, а отрицательный – на отрицательную. Опыты французского химика Жана Дюма по хлорированию органических веществ (1828 г.) нанесли ощутимый удар по этой теории: атом водорода (по классическим представлениям «положительный») в молекуле органического соединения замещался на атом хлора («отрицательный»).

Теория радикалов Либиха рассматривала органические соединения как состоящие из неизменяемой и изменяемой в процессе химических превращений частей. Неизменяемую часть Либих назвал ***радикалом***.

Суть *теории типов* Жерара – Лорана заключалась в следующем: известные органические вещества были подразделены на самостоятельные группы («типы»), где «прототипом» каждого из классов являлось какое-либо неорганическое соединение: водород, хлороводород, вода, аммиак. На основе теории типов были предсказаны, а затем и синтезированы органические амины, ангидриды карбоновых кислот и др.

При этом ни одна из доструктурных теорий не смогла объяснить такое явление, как *изомерия*.

Слово «изомер» (от греч. *isos* – «равный» и *meros* – «доля», «часть») впервые прозвучало в 1830 г. Введением этого термина Берцелиус обобщил всю имеющуюся к данному времени информацию о соединениях, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства. Изомерия в органической химии – чрезвычайно распространённое явление.

Например, молекулярную формулу $C_4H_{10}O$ имеют различные вещества. Одно из них – *бутиловый спирт* – жидкость с характерным неприятным запахом, температурой кипения 118 °C, реагирующая с металлическим натрием. Другое – *диэтиловый эфир* – летучая жидкость с приятным запахом, знакомым многим по кабинету стоматолога (диэтиловый эфир служит растворителем для изготовления зубных пломб); температура кипения этого эфира ниже нормальной температуры человеческого тела (34,5 °C), и с натрием, в отличие от изомерного ему бутилового спирта, диэтиловый эфир не реагирует.

Подобных примеров в органической химии множество.

Во-вторых, огромное значение как для органической, так и для неорганической химии имело формирование и последующее развитие понятия *валентности* (от лат. *valentia* – «сила»).

В 1852–1856 гг. публикуются работы английского химика Эдуарда Франкланда о валентности. Мерой валентности является число химических связей, образуемых данным атомом с другими атомами.

***Валентность* — число простых (одинарных) связей, которые данный атом образует с другими атомами.**

В-третьих, сведения об особенностях строения и свойств атома углерода способствовали развитию органической химии. В 1860 г. в Германии в г. Карлсруэ состоялся первый Международный конгресс химиков, на котором были определены такие важные понятия, как *«атом»*, *«молекула»*, *«эквивалент»*, *«частица»*; заслушаны доклады Кекуле о четырёхвалентности атома углерода в органических соединениях и Купера о способности углерода соединяться в цепочки.

Вот такой объём данных предшествовал появлению ***теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова***, основные положения которой в современном изложении следующие.

1. Атомы в молекулах соединяются в строго определённом порядке в соответствии с валентностью элементов.

2. Свойства веществ зависят не только от качественного и количественного состава их молекул, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах, т. е. *от химического строения.*

3. Атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга.

4. Свойства веществ определяются их строением, и, наоборот, зная химическое строение и учитывая взаимное влияние атомов органического соединения, можно прогнозировать его свойства.

5. Химическое строение веществ может быть установлено химическими методами.

Содержание теории химического строения будет постепенно раскрываться на протяжении всего изучаемого нами курса органической химии. Пока же отметим, что она послужила тем фундаментом, на котором и строится «здание» органической химии. Именно теория химического строения органических соединений объяснила причину существования изомеров, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение, поэтому и обладают различными свойствами.

За период своего существования теория химического строения претерпела эволюцию, важнейшие направления которой можно сформулировать следующим образом:

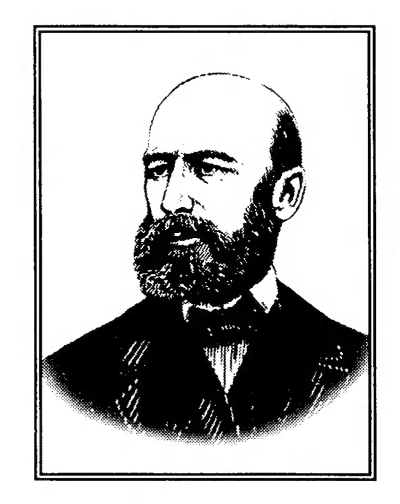
• формирование *электронных теорий в органической химии*, позволивших установить зависимость химического поведения органических веществ от их электронного строения;

• развитие *стереохимического учения*, определившего связь химических свойств веществ с их электронным и пространственным строением.

Таким образом, в настоящее время под ***химическим строением*** понимают не только порядок соединения атомов в молекулах, но и электронное и пространственное строение веществ.

А.М. Бутлеров – русский химик-органик. В докладе «О химическом строении вещества», прочитанном на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере (сентябрь 1861 г.), сформулировал основные положения теории химического строения органических соединений. Объяснил явление изомерии, а для углеводородов и спиртов предсказал новые виды изомерии; синтезировал из формальдегида и аммиака уротропин $C_6H_{12}N_4$; впервые выделил сахаристое вещество состава $C_6H_{12}O_6$.

Профессорская деятельность Бутлерова проходила в трёх высших учебных заведениях: Казанском и Петербургском университетах и на Высших женских курсах. Среди его учеников – В.В. Марковников, А.Н. Попов, А.М. Зайцев, А.Е. Фаворский, И.Л. Кондаков.



Александр Михайлович Бутлеров (1828–1886)

Основные выводы

1. Углерод в молекулах органических соединений четырёхвалентен.
2. Свойства веществ определяются их строением.
3. Изомеры – соединения, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства. Изомерия – явление существования изомеров.
4. Понятие «химическое строение» включает порядок соединения атомов в молекулах, электронное и пространственное строение.

Ключевые понятия. Радикал • Валентность • Изомерия • Химическое строение • Теория химического строения

Вопросы и задания

◇ **1.** Какие определения понятия «органическая химия» вам известны? Приведите примеры органических веществ, соответствующих этим определениям.

◇ **2.** Какие доструктурные теории предшествовали теории строения органических соединений А.М. Бутлерова?

◇ **3.** Что такое изомеры и изомерия?

❖ **4.** Какие элементы называют органогенами? Что вы знаете об их электронном строении и свойствах?

❖ **5.** Какие особенности электронного строения атома углерода позволили ему стать основным элементом органической химии?

❖ **6.** В чём состоит сущность теории химического строения А.М. Бутлерова?

❖ **7.** Каким образом теория химического строения А.М. Бутлерова объяснила такое явление, как изомерия?

◆ **8.** Подтвердите примерами из неорганической химии основные положения теории химического строения.

§ 2. Структурные формулы органических веществ. Изомерия

Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова утверждает, что атомы в молекулах соединяются в строго определённом порядке в соответствии с валентностью и свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав молекулы, но и в каком порядке они соединены. Этот *порядок* Бутлеров называл химическим строением.

Рассмотрим химическое строение углеводородов. Вы уже знаете, что ***углеводороды*** – органические соединения, содержащие только атомы углерода и водорода. Их общая формула C_xH_y. Попытаемся изобразить порядок соединения атомов в молекуле углеводорода этана C_2H_6, не забывая о том, что *атом углерода в молекулах органических соединений четырёхвалентен*:

```
    H   H
    |   |
H – C – C – H
    |   |
    H   H
```

Формула, в которой отражён порядок соединения атомов и каждая ковалентная связь представлена в виде валентного штриха, называется *развёрнутой структурной формулой.*

Каждому конкретному веществу соответствует только одна структурная формула. Химики-органики часто используют иную форму записи: валентными штрихами обозначаются лишь углерод-углеродные связи С–С. Такие формулы называют *сокращёнными структурными формулами*. Например, структурную формулу молекулы этана C_2H_6 можно записать следующим образом: $CH_3–CH_3$.

Составим развёрнутую и сокращённую структурные формулы другого углеводорода – пропана C_3H_8, молекула которого содержит три углеродных атома:

```
    H   H   H
    |   |   |
H – C – C – C – H          CH3–CH2–CH3
    |   |   |
    H   H   H
```

развёрнутая структурная формула пропана

сокращённая структурная формула пропана

Иногда при написании структурной формулы изображают только связи между атомами углерода. Это – ***углеродный скелет*** (углеродный остов) молекулы. Углеродный скелет называют ещё ***углеродной цепью***. Для этана и пропана это выглядит так:

$$\underset{\text{углеродный скелет этана}}{C-C} \qquad\qquad \underset{\text{углеродный скелет пропана}}{C-C-C}$$

Важно научиться преобразовывать углеродный скелет молекулы в развёрнутые и сокращённые структурные формулы. Приведём соответствующие примеры.

Ниже изображён углеродный скелет молекулы углеводорода изооктана C_8H_{18}:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & C & & \\ & & & & & & | & & \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & C & & C & & \end{array}$$

Мы видим, что атомы углерода имеют разное число соседних атомов.

Атом углерода, соединённый с одним углеродным атомом, называется ***первичным***. В молекуле изооктана имеется пять первичных углеродных атомов. Для насыщения валентности каждого из этих атомов углерода до четырёх потребуется ещё три ковалентные связи с тремя водородными атомами:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & \mathbf{C}H_3 & & \\ & & & & & & | & & \\ \mathbf{C}H_3 & - & C & - & C & - & C & - & \mathbf{C}H_3 \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & \mathbf{C}H_3 & & \mathbf{C}H_3 & & \end{array}$$

Атом углерода, соединённый с двумя соседними углеродными атомами, называется ***вторичным***. В данной структуре – один вторичный атом углерода. Такой атом может быть соединён ещё с двумя одновалентными атомами водорода:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & CH_3 & & \\ & & & & & & | & & \\ CH_3 & - & \mathbf{C}H_2 & - & C & - & C & - & CH_3 \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & CH_3 & & CH_3 & & \end{array}$$

Атом углерода, соединённый с тремя соседними углеродными атомами, называется ***третичным***. Три валентности у него заняты для образования связей с соседними углеродными атомами, и только одна – свободна. Он может быть соединён лишь с одним атомом водорода:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & CH_3 & & \\ & & & & & & | & & \\ CH_3 & - & CH_2 & - & \mathbf{C}H & - & C & - & CH_3 \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & CH_3 & & CH_3 & & \end{array}$$

И наконец, атом углерода, связанный с четырьмя углеродными атомами, называется ***четвертичным***. Все четыре его валентности заняты, поэтому и водородные атомы при нём отсутствуют. В молекуле изооктана один четвертичный атом.

Получаем следующий вид сокращённой структурной формулы углеводорода:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & CH_3 & & \\ & & & & & & | & & \\ CH_3 & - & CH_2 & - & CH & - & \mathbf{C} & - & CH_3 \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & CH_3 & & CH_3 & & \end{array}$$

Наглядное представление о строении органических соединений дают *модели*. Они отражают не только порядок соединения атомов в молекуле, но и расположение их в пространстве. В органической химии широко используют шаростержневые и масштабные модели молекул, или *модели Стюарта — Бриглеба* (рис. 1).

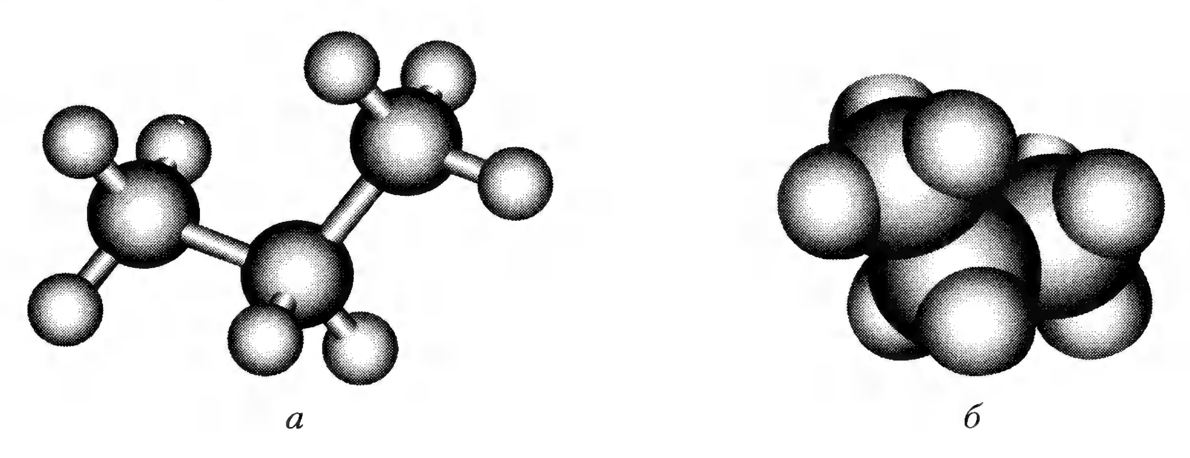


Рис. 1. Модели молекулы пропана C_3H_8: *а* — шаростержневая; *б* — масштабная

Шаростержневые модели достаточно наглядны, они показывают порядок расположения атомов в пространстве.

Но реальнее отражают конфигурации молекул масштабные модели. При образовании ковалентных связей происходит перекрывание атомных орбиталей, атомы образуют единую систему с несколькими ядрами и общей электронной оболочкой. Масштабные модели выполнены в соответствии с реальными размерами атомов относительно друг друга.

Изомерия органических соединений

Попробуем разобраться, почему разные вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав молекул, отличаются по свойствам. Почему одной и той же молекулярной формуле может соответствовать несколько различных соединений?

Ответ на этот вопрос даёт одно из положений теории химического строения А.М. Бутлерова.

Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах, т. е. от химического строения.

Изомеры **– химические соединения, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства вследствие различного химического строения.**

Явление существования изомеров называют *изомерией.*

В § 1 уже приводились примеры изомеров. Рассмотрим, в чём же отличие строения изомерных органических соединений – бутилового спирта и диэтилового эфира, имеющих одинаковую молекулярную формулу $C_4H_{10}O$. Составим возможные структурные формулы веществ, имеющих такую же молекулярную формулу:

а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

б) $$\begin{array}{ccc} CH_3-CH_2- & CH & -CH_3 \\ & | & \\ & OH & \end{array}$$

в) $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

г) $$\begin{array}{ccc} CH_3- & CH & -CH_2-OH \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

д) $$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_3- & C & -OH \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

е) $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$

ж) $$\begin{array}{ccc} CH_3- & CH & -O-CH_3 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Убедитесь, что все семь приведённых структур имеют молекулярную формулу $C_4H_{10}O$. Среди них есть *бутиловый спирт* (а) и *диэтиловый эфир* (в).

В молекуле бутилового спирта один из атомов водорода связан с атомом кислорода, а в молекуле диэтилового эфира все водородные атомы эквивалентны (соединены только с атомами углерода). Именно поэтому бутиловый спирт может реагировать с металлическим натрием, который замещает атом водорода, связанный с кислородом – наиболее электроотрицательным атомом. Диэтиловый эфир в эту реакцию не вступает. Этот пример подтверждает, что свойства веществ зависят от их химического строения.

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле органического соединения растёт и число возможных изомеров. Различают следующие типы изомерии: *структурная* и *пространственная (стереоизомерия).*

Структурная изомерия – это явление существования изомеров с различным порядком соединения атомов в молекуле.

К этому типу относят изомерию *углеродного скелета*, *положения кратных* (двойных или тройных) *связей* и *функциональных групп* (–OH, –COOH, $-NH_2$ и др.), изомерию *между различными классами* органических соединений (межклассовую, или *метамерию*).

Пространственная изомерия (стереоизомерия) – явление существования изомеров с различным расположением атомов в пространстве.

В стереоизомерах порядок соединения атомов в молекулах совпадает, а их пространственное расположение отличается. Этим и объясняется различие в их свойствах.

Все типы изомерии будут последовательно изучаться нами в курсе органической химии. Пока же сделаем главный вывод: *свойства вещества определяются его составом и строением.* Если вещества имеют одинаковый состав, но разное строение, их свойства будут отличаться.

Основные выводы

1. Молекулярные формулы отражают только качественный и количественный состав химического соединения, но не позволяют сделать заключение о его строении.
2. Структурные формулы отражают состав и строение – порядок соединения атомов в молекулах.
3. Изомеры – вещества, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства вследствие различного химического строения.
4. Изомерия бывает структурная и пространственная.

Ключевые понятия. Углеводороды • Изомеры, изомерия • Структурная формула • Углеродный скелет • Первичный, вторичный, третичный, четвертичный атомы углерода • Модели молекул • Структурная и пространственная изомерия

Вопросы и задания

◇ **1.** По данным углеродным скелетам составьте сокращённые структурные формулы органических веществ. Запишите их молекулярные формулы.

```
а) C–C–C–C–C
     |
     C
```

```
           C
           |
б) C–C–C–C–C–C
     |  |
     C  C
```

```
     C  C–C–C
     |     |
в) C–C–C–C–C–C
        |
        C–C
```

```
г) C–C–C=C–C–C
     |      |
     C      C
```

д)
```
     C–C–C
   /   \
  C     C
  ||    |
  C     C
   \   /
     C
```

е)
```
C–C–C≡C–C=C
  |
  C
```

◇ **2.** Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих молекулярной формуле: а) C_4H_{10}; б) C_2H_6O; в) C_3H_6; г) C_2H_4O; д) $C_2H_4O_2$.

◇ **3.** Определите, сколько пар изомеров среди веществ, структурные формулы которых приведены ниже.

а) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow}O\\ {\searrow}OH\end{smallmatrix}$

б) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$

в) $CH_3{-}CHCl{-}CH_3$

г) $CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$

д) $CH_2Cl{-}CH_2{-}CH_3$

е)
```
              O
              ||
CH3–CH2–C–O–CH3
```

ж) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$

з) $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

и)
```
CH3–CH–CH3
     |
     CH3
```

к) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

л) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

❖ **4.** В чём, по вашему мнению, достоинства и недостатки шаростержневых моделей?

❖ **5.** Приведите примеры изомерии среди неорганических соединений.

◆ **6.** Массовая доля углерода в некотором углеводороде составляет 84%. Его пары́ в 3,125 раза тяжелее кислорода. Определите молекулярную формулу углеводорода и составьте структурные формулы соответствующих изомеров.

◆ **7.** Изготовьте из пластилина и спичек (или других материалов) модели молекул изомеров углеводорода пентана C_5H_{12}. Запишите в тетради сокращённые структурные формулы этих изомеров.

§ 3. Основные классы органических веществ

Вам уже известно, что существует огромное количество разнообразных органических веществ. Кроме углеводородов есть множество органических соединений, молекулы которых наряду с атомами углерода и водорода

содержат также атомы азота, кислорода, галогенов и других элементов. В зависимости от строения вещества разделяются на классы. Зная принадлежность соединения к тому или иному классу, можно прогнозировать его свойства.

При ***классификации органических соединений*** учитывают особенности углеродного скелета молекулы, выделяя две большие группы органических веществ: соединения с открытой цепью – *ациклические* (от греч. *а* – «не»), или *алифатические* (от греч. *aleiphar* – «масло», «смола», «жир»), и соединения с замкнутыми (циклическими) структурами – *циклические*. Циклические соединения подразделяются на *карбоциклические* (в составе их молекул только атомы углерода) и *гетероциклические* (наряду с атомами углерода в циклах содержатся и атомы азота, кислорода, серы).

Карбоциклические подразделяют на *алициклические* (алифатические циклические) и *ароматические*, имеющие в составе молекул устойчивую циклическую группировку атомов с особым типом связей.

Классификация углеводородов

Углеводороды – вещества, молекулы которых образованы только атомами углерода и водорода C_xH_y. В основу классификации углеводородов положено *строение углеродной цепи*. Они подразделяются на *алифатические* и *циклические*.

В алифатических углеводородах углеродные атомы в молекулах связаны в *открытые* (разветвлённые и неразветвлённые) цепи. Их называют ещё *ациклическими*.

Углеводороды с *замкнутой* в цикл цепью – циклические – могут быть *алициклические* (алифатические циклические) и *ароматические* (рис. 2).

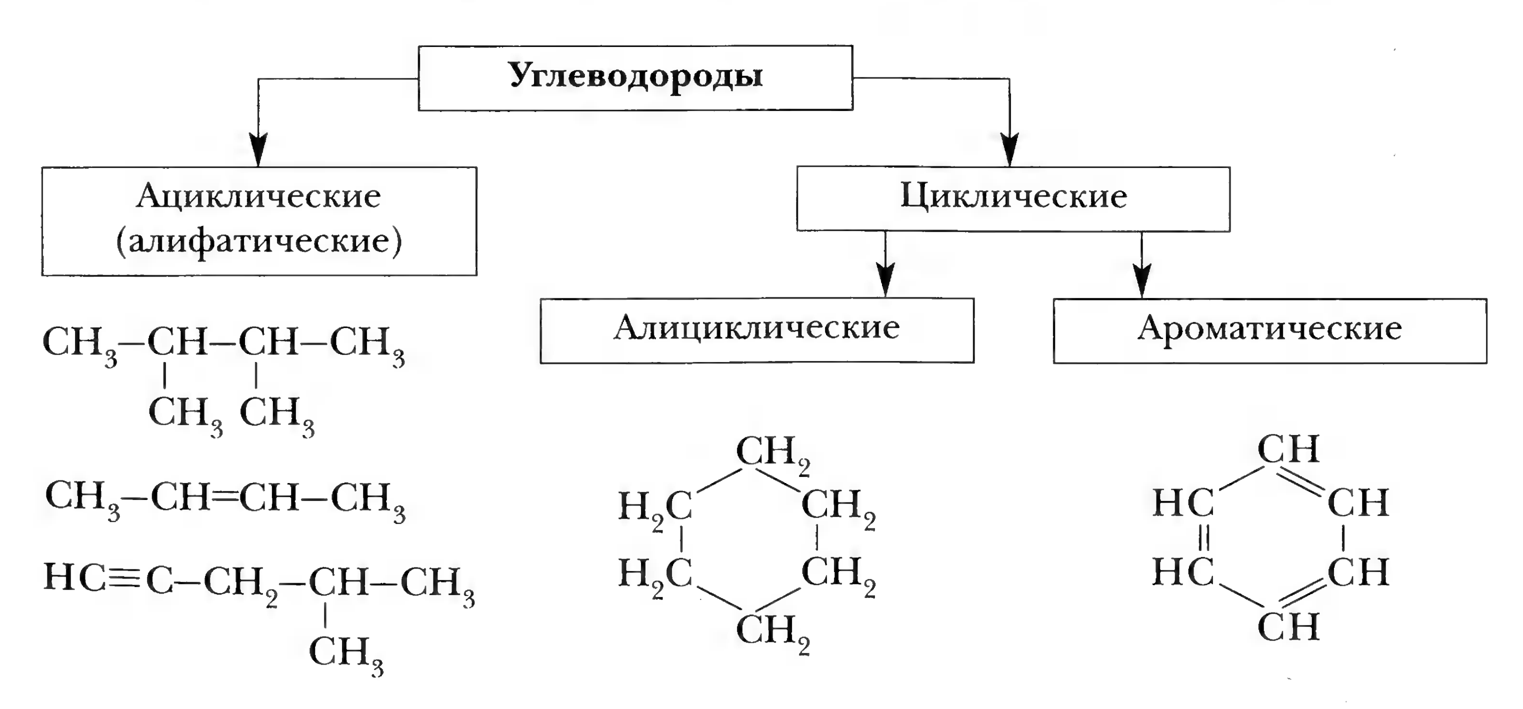


Рис. 2. Схема классификации углеводородов в зависимости от строения углеродной цепи

Структурные формулы циклических углеводородов можно записывать в виде правильных многоугольников. В вершине каждого угла подразумевается наличие атома углерода. Атомы водорода не обозначаются, но их столько, сколько требуется для полного насыщения четырёх валентностей углеродного атома, например:

$-CH_3$

Если молекулы углеводородов содержат только одинарные связи, их называют *предельными* или *насыщенными*. Если в составе молекул углеводородов имеются кратные связи (двойные или тройные), их называют *непредельными* или *ненасыщенными*.

Основными классами ***алифатических***[1] ***углеводородов*** являются *алканы*, *алкены*, *алкины*, *алкадиены* (рис. 3).

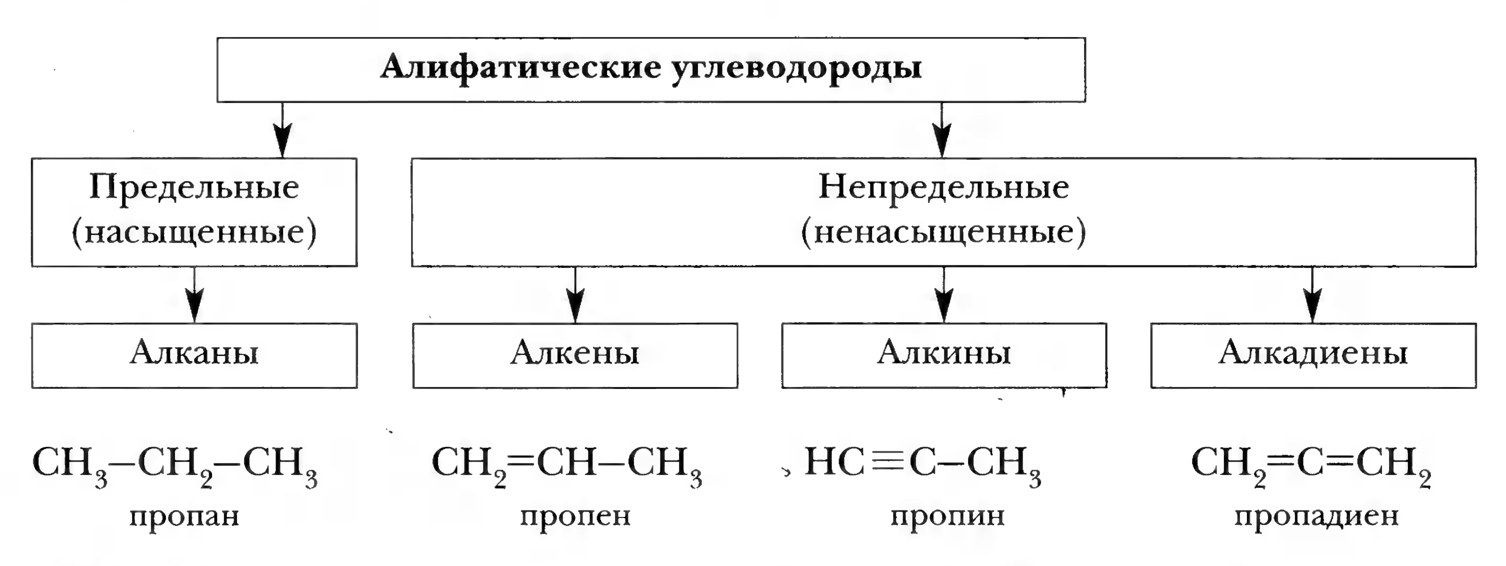


Рис. 3. Схема классификации углеводородов в зависимости от наличия одинарных или кратных связей

Суффикс в названии углеводорода указывает на принадлежность к тому или иному классу углеводородов (алк**ан**, алк**ен**, алк**ин**).

Молекулы циклических углеводородов также могут содержать кратные связи. Циклические углеводороды с одной двойной связью называются *циклоалкены*, например циклогексен:

CH_2, H_2C, CH, H_2C, CH, CH_2 или

Особый класс составляют *ароматические углеводороды (арены)*.

---

[1] *Алифатические* (от греч. *aleiphar* – «жир») углеводороды, представляющие собой длинные углеводородные цепочки, были обнаружены в составе молекул жиров.

Классификация кислородсодержащих органических веществ

Принадлежность к определённому классу кислородсодержащих органических соединений определяется наличием конкретной функциональной группы.

Функциональная группа — группа химически связанных атомов, определяющая свойства того или иного класса органических веществ.

Среди различных кислородсодержащих функциональных групп наиболее распространены следующие:

$-OH$	$>C=O$	$-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$
гидроксильная группа (гидрокси-)	карбонильная группа (оксо-)	карбоксильная группа (карбокси-)

Основные классы кислородсодержащих органических веществ представлены в таблице 1. Обратим внимание на то, что в зависимости от положения карбонильной группы (на конце или внутри углеродной цепи) можно выделить два класса органических веществ — *альдегиды* и *кетоны*.

Таблица 1. Основные классы кислородсодержащих органических веществ

Функциональная группа	Гидроксильная $-OH$	Карбонильная $>C=O$		Карбоксильная $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$
Класс органических веществ	Спирты	Альдегиды	Кетоны	Карбоновые кислоты
Пример	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ пропан**ол**-1	$CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$ пропан**аль**	$CH_3-C(=O)-CH_3$ пропан**он**	$CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ пропан**овая** кислота

Классификация азотсодержащих органических веществ

Среди азотсодержащих органических веществ можно выделить такие классы, как *амины*, *нитросоединения*, *нитрилы* и т. д.

Функциональными группами в молекулах этих соединений являются следующие:

$-NH_2$	$-NO_2$	$-C{\equiv}N$
аминогруппа (амино-)	нитрогруппа (нитро-)	цианогруппа (циано-)

Основные классы азотсодержащих органических веществ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Основные классы азотсодержащих органических веществ

Функциональная группа	Аминогруппа $-NH_2$	Нитрогруппа $-NO_2$	Цианогруппа $-C{\equiv}N$
Класс органических веществ	Амины	Нитросоединения	Нитрилы
Пример	$CH_3-CH_2-NH_2$ этиламин	$CH_3-CH_2-CH_2(NO_2)$ 1-нитропропан	$CH_3-CH_2-C{\equiv}N$ пропионитрил

Кроме перечисленных классов органических веществ, существуют и другие (серо- и фосфорсодержащие, металлорганические соединения и т. д.).

Если в молекуле содержится одна функциональная группа – это *монофункциональные* углеводороды. Например: $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$.

В молекулах органических соединений может находиться несколько функциональных групп. Если группы одинаковы, эти соединения относят к *полифункциональным* производным; если они различны – к *гетерофункциональным*.

Так, глицерин – полифункциональное производное, а молочная кислота – гетерофункциональное производное, поскольку её молекула содержит группы $-COOH$ и $-OH$ и может проявлять свойства как карбоновых кислот, так и спиртов.

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

глицерин

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

молочная кислота

Различные функциональные группы могут взаимно влиять друг на друга, обусловливая появление у органических соединений новых свойств.

Основные выводы

1. Углеводороды — вещества, молекулы которых образованы только атомами углерода и водорода C_xH_y.
2. Углеводороды с открытой углеродной цепью называют ациклическими. Углеводороды, в молекулах которых углеродная цепь замкнута в цикл, называют циклическими.
3. Функциональная группа — группа химически связанных атомов, определяющая свойства данного класса соединений.
4. В молекулах органических веществ могут присутствовать одновременно различные функциональные группы, что обеспечивает им свойства различных классов соединений.

Ключевые понятия. Классификация органических соединений • Углеводороды • Алифатические и ациклические соединения • Функциональная группа • Полифункциональные соединения • Гетерофункциональные соединения

Вопросы и задания

◇ **1.** По каким признакам могут быть классифицированы органические соединения? Приведите примеры.

◇ **2.** Найдите изомеры среди веществ, формулы которых приведены ниже. Укажите, к каким классам органических веществ они относятся.

а) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

б) $CH_2{=}CH{-}CH_3$

в) $CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_3$

г) $CH_3{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}{=}O\\{-}H\end{smallmatrix}$

д) $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$

е) $CH_3{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}{=}O\\{-}OH\end{smallmatrix}$

◇ **3.** Ниже приведены формулы некоторых органических веществ. Какие функциональные группы они содержат и к каким классам органических соединений их можно отнести? Составьте их молекулярные формулы.

$\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}{-}C\begin{smallmatrix}{=}O\\{-}OH\end{smallmatrix}$

глицин

(циклогексановое кольцо с заместителями: CH_3; OH; $CH(CH_3)_2$)

ментол

$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}C\begin{smallmatrix}{=}O\\{-}OH\end{smallmatrix}$

треонин

❖ **4.** Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих молекулярной формуле C_2H_4O, которые принадлежат к разным классам органических веществ. Укажите эти классы.

❖ **5.** Какие из следующих органических соединений являются моно-, а какие полифункциональными соединениями: CH_3COOH – уксусная кислота; $CH_2(OH)–CH(OH)–CH_2(OH)$ – глицерин; $NH_2–CH_2–COOH$ – аминоуксусная кислота; $CH_3–CH_2Cl$ – хлорэтан; $CHCl_3$ – хлороформ; $CH_3–CH(OH)–COOH$ – молочная кислота? Назовите функциональные группы, входящие в состав молекул этих соединений.

◆ **6.** При сгорании некоторого углеводорода массой 3,6 мг, плотность паров по водороду которого равна 36, образовался углекислый газ массой 11 мг и вода массой 5,4 мг. Выведите молекулярную формулу углеводорода и составьте структурные формулы соответствующих изомеров.

§4. Основные сведения о строении атомов

Прежде чем обсуждать строение органических соединений более подробно, вспомним основные сведения о строении атомов.

Атом – мельчайшая частица химического элемента, неделимая химическими методами. *Ядро* атома образовано *протонами* и *нейтронами*. *Электронная оболочка* образована *электронами*. Протоны, нейтроны и электроны относят к *элементарным частицам*. Их характеристики представлены в таблице 3.

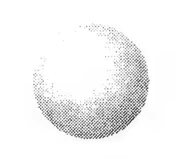
Таблица 3. Характеристики элементарных частиц

Частицы	Обозначения	Заряд		Масса	
		Кл	Единицы	Кг	А. е. м.
Протон	p^+	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276
Нейтрон	n^0	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665
Электрон	$\bar{e}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	–1	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549

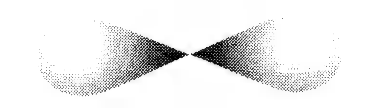
Для описания состояния электронов в атоме датский учёный Нильс Бор ввёл следующие **постулаты**:

• электроны в атоме движутся вокруг ядра по строго определённым *орбитам*, находясь на которых они не излучают и не поглощают энергию. Каждой орбите отвечает строго определённое значение энергии. Чем дальше от ядра находится орбита, тем больше *энергия электронов*;

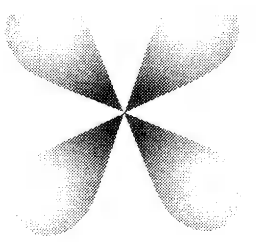
• электроны могут переходить с одной орбиты на другую, при этом поглощая или выделяя энергию определёнными порциями – *квантами*.



s-орбиталь



p-орбиталь



d-орбиталь

Рис. 4. Формы атомных орбиталей

Область, в которой нахождение электрона наиболее вероятно, называют орбиталью.

Атомная орбиталь (АО) – область пространства вокруг ядра атома, в которой вероятность пребывания электрона достаточно высока (90 %).

Атомные орбитали отличаются друг от друга *размерами*, *формой* и *ориентацией в пространстве* (рис. 4). Важной характеристикой орбитали является вид её симметрии. Орбитали с шаровой симметрией называются *s*-орбиталями, гантелеобразные орбитали с осевой симметрией – *p*-орбиталями. Существуют четырёхлопастные *d*-орбитали, более сложной формы *f*-орбитали и др.

В современной модели атома состояние в нём электронов определяется четырьмя энергетическими параметрами – квантовыми числами.

Квантовые числа

1. ***Главное квантовое число (n)*** определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра атома.

Оно соответствует номеру энергетического уровня, на котором предположительно находится электрон.

Энергетический уровень – это совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением квантового числа $\boldsymbol{n}$ (n = 1; 2; 3; 4; ...). Электроны, у которых $n = 1$, находятся на первом энергетическом уровне, у которых $n = 2$ – на втором энергетическом уровне и т. д. Максимальное число электронов на данном энергетическом уровне определяется по формуле $\boldsymbol{2n^2}$ (на первом уровне – 2, на втором – 8, на третьем – 18 и т. д.).

2. ***Побочное (орбитальное) квантовое число (l)*** определяет форму АО.

l	0	1	2	3
АО	*s*	*p*	*d*	*f*

Орбитальное квантовое число l принимает целочисленные значения от 0 до (n – 1). Главному квантовому числу n соответствует n значений орбиталь-

ных квантовых чисел. Совокупность орбиталей одинаковой формы (с одинаковым l) на данном энергетическом уровне образует *энергетический подуровень*.

Энергетический подуровень – совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением орбитального квантового числа l.

Таким образом, на первом энергетическом уровне ($n = 1$) существует только *s*-подуровень; на втором ($n = 2$) – *s*- и *p*-подуровни; на третьем ($n = 3$) – *s*-, *p*- и *d*-подуровни и т. д.

3. *Магнитное квантовое число* (m_l) определяет положение АО в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля.

Значения m_l меняются от $-l$ до l. Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и равно $(2l + 1)$.

Для сферической *s*-орбитали ($l = 0$) существует только одно значение $m_l = 0$, таким образом, на *s*-подуровне каждого энергетического уровня существует только одна орбиталь. Для гантелеобразных *p*-орбиталей ($l = 1$) существует три возможных значения: $m_l = -1$; 0; +1, т. е. на *p*-подуровне находится три орбитали. Для *d*-орбиталей ($l = 1$) существует пять значений $m_l = -2$; –1; 0; +1; +2. Таким образом, на каждом *d*-подуровне находится пять орбиталей. Конфигурации *s*- и *p*-орбиталей и их расположение в пространстве показаны на рисунке 5.

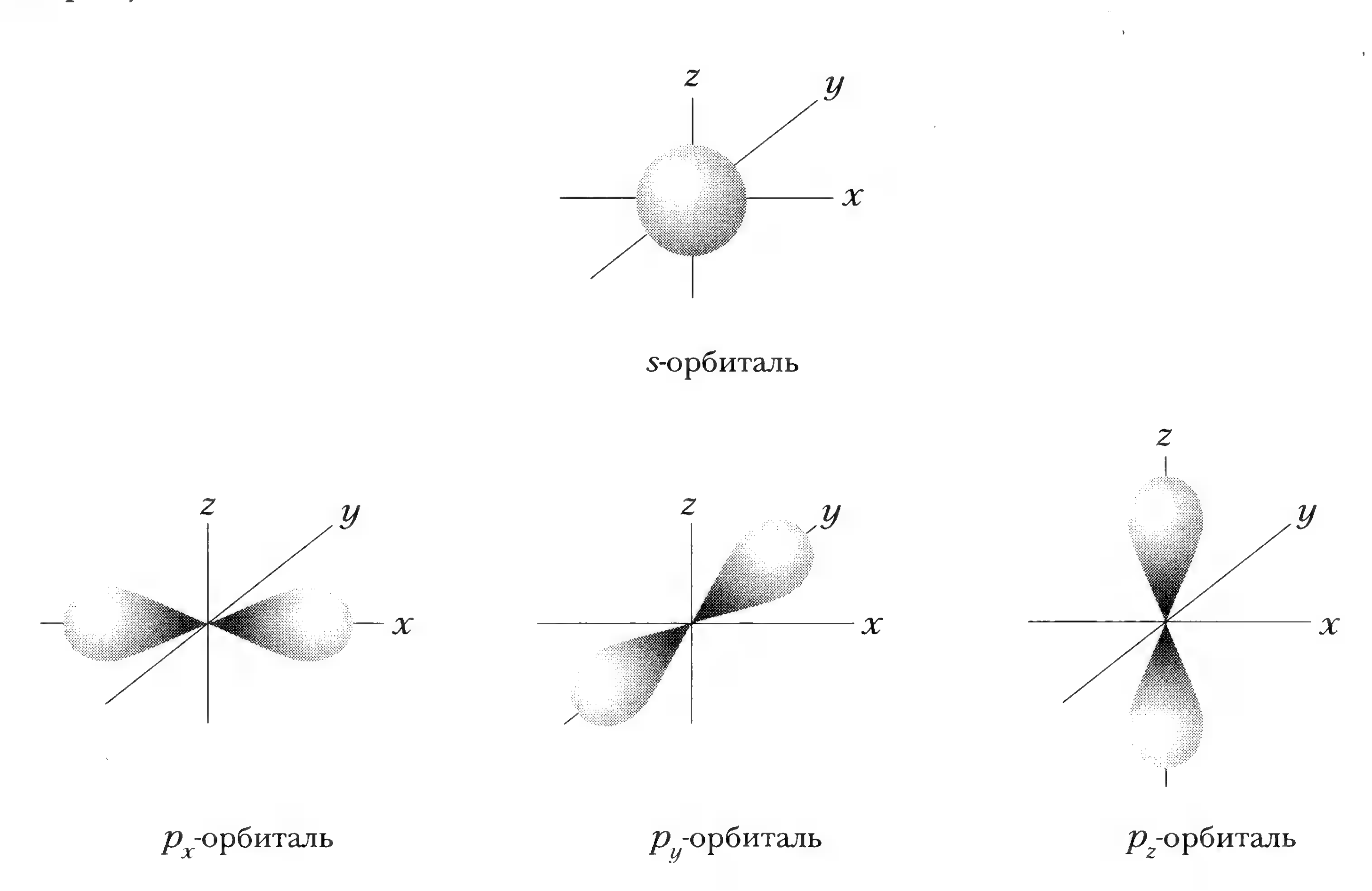


Рис. 5. Формы *s*- и *p*-орбиталей для различных состояний электронов в атоме

4. ***Спиновое квантовое число (m_s).*** Электрон имеет собственные магнитный и механический моменты, которые объединены общим названием «спин». В связи с этим введено четвёртое квантовое число – магнитное спиновое число m_s. Оно принимает значения $+^1/_2$ и $-^1/_2$.

На каждой АО может одновременно находиться не больше двух электронов. Если на одной АО находится два электрона, то они отличаются спиновыми квантовыми числами.

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырёх квантовых чисел. Этот принцип сформулирован швейцарским физиком-теоретиком В. Паули и носит название ***принцип Паули***.

Электронная конфигурация атомов и способы её изображения

Химические свойства элементов и их соединений определяются электронным строением атомов. С участием электронов внешнего уровня возникают связи между атомами. Поэтому важно понимать принципы распределения электронов в электронной оболочке и уметь определять *электронную конфигурацию* атомов элементов.

Электронная конфигурация – распределение электронов по различным АО.

При заполнении электронами электронных оболочек атомов необходимо учитывать следующие **правила**.

1. ***Правило Хунда.*** Устойчивому состоянию атома соответствует максимально возможное число неспаренных электронов на каждом из подуровней.

В соответствии с этим правилом заполнение *p*-подуровня осуществляется по одному электрону. Это показано на следующей схеме.

Соответствует правилу Хунда	Не соответствует правилу Хунда
↑ | ↑ | ↑	↑↓ | ↑ |

2. ***Правило Клечковского.*** Атомные орбитали заполняются электронами в порядке возрастания суммы ($n + l$). При одинаковых значениях суммы ($n + l$) сначала заполняются орбитали с наименьшим значением n.

	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	4*s*	3*d*	4*p*	5*s*	4*d*	5*p*
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6

Таким образом, зная электронное строение атомов, можно делать заключение о реакционной способности веществ.

Основные выводы

1. Атомная орбиталь (АО) – область пространства вокруг ядра атома, в которой вероятность пребывания электрона достаточно высока (≈ 90 %).
2. Атомные орбитали отличаются друг от друга размерами, формой, ориентацией в пространстве.
3. Энергетический уровень – совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением квантового числа n.
4. Электронная конфигурация – распределение электронов по различным АО.

Ключевые понятия. Атомная орбиталь • Квантовые числа • Энергетический уровень • Правило Хунда • Правило Клечковского • Принцип Паули

Вопросы и задания

◇ **1.** Дайте определение атомной орбитали.

2. Запишите электронную конфигурацию атомов: а) углерода; б) водорода; в) кислорода; г) азота; д) серы; е) хлора; ж) фосфора.

◇ **3.** По данным о распределении валентных электронов определите элемент, укажите его тип: а) $2s^1$; б) $2s^2 2p^4$; в) $3s^2 3p^6$; г) $4s^2$; д) $4s^2 4p^2$; е) $3d^1 4s^2$; ж) $3d^7 4s^2$; з) $5s^2 5p^5$.

❖ **4.** Перечислите все возможные частицы с конфигурацией внешнего энергетического уровня $2s^2 2p^6$.

◆ **5.** В веществах органического происхождения, сохранившихся в остатках некогда живых организмов, один из триллиона атомов является радиоактивным. Этого оказалось достаточно, чтобы обнаружить следы давно исчезнувшей жизни. О каком изотопе атома углерода идёт речь? Запишите для него уравнение радиоактивного распада.

§ 5. Химическая связь

Вопрос о природе химической связи является центральным вопросом химии. Знание природы химической связи даёт возможность судить о свойствах соединений и направлениях их использования. Напомним основные типы химических связей: ковалентная и ионная.

> ***Химическая связь* – совокупность сил, обусловливающих взаимодействие атомов или ионов друг с другом в химическом соединении.**

Ковалентная связь

Именно этот тип связи в основном характерен для молекул органических соединений. Рассмотрим его подробнее.

> ***Ковалентная связь* — это связь между атомами, возникающая за счёт образования общих электронных пар.**

При образовании ковалентной связи происходит перекрывание атомных орбиталей.

Существует два механизма образования ковалентной связи.

1. *Обменный механизм.* Общая связывающая электронная пара образуется неспаренными электронами исходных атомов. Например, образование ковалентной связи в молекуле хлора Cl_2 происходит следующим образом: атом хлора имеет семь электронов на внешнем энергетическом уровне ($3s^2 3p^5$), причём шесть электронов образуют три электронные пары и один неспаренный (или валентный) электрон участвует в образовании химической связи. Схема этого процесса следующая.

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \; + \; \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \; \longrightarrow \; :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}\,(:)\,\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

2. *Донорно-акцепторный механизм.* Общая связывающая электронная пара предоставляется одним из атомов (донором электронной пары), другой атом содержит вакантную (свободную) атомную орбиталь. Так, при образовании иона аммония NH_4^+ из молекулы NH_3 и иона H^+ атом азота, имеющий неподелённую электронную пару, предоставляет её для образования ещё одной ковалентной связи, а ион H^+ — вакантную орбиталь.

$$\ddot{N}H_3 \; + \; H^+ \; \longrightarrow \; \left[NH_4\right]^+$$

Различие в значениях электроотрицательности (ЭО) определяет *полярность* связи. Значения электроотрицательности приведены в Приложении 1.

Различают ковалентную полярную и ковалентную неполярную связь.

Ковалентная неполярная связь — связь между атомами одного и того же элемента, например в молекулах газов: Cl–Cl; H–H; N≡N.

Ковалентная полярная связь — связь между атомами элементов, которые отличаются значениями электроотрицательности. В этом случае общая электронная пара смещается к более электроотрицательному атому, на котором возникает частичный отрицательный заряд (δ^-). На атоме с меньшей электроотрицательностью возникает частичный положительный заряд (δ^+), например в молекуле хлороводорода: $\overset{\delta^+}{H} \rightarrow \overset{\delta^-}{Cl}$.

Характеристики ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется различными параметрами.

Количественно ковалентную связь можно охарактеризовать с помощью таких параметров, как длина связи, энергия связи, валентный угол.

Под ***длиной связи*** понимают межъядерное расстояние взаимодействующих атомов. Длина связи чаще всего выражается в нанометрах (нм): 1 нм = 10^{-9} м.

Энергия связи – энергия, выделяющаяся при образовании связи, или энергия, которую потребуется затратить, чтобы разорвать связь между взаимодействующими атомами. Энергия связи выражается в кДж/моль. Чем прочнее связь, тем больше энергия связи.

Валентный угол – угол между ядрами атомов, образующих связи. Так, например, валентный угол НОН в молекуле воды равен 104,5°; в молекуле NH_3 – 107,5°; валентный угол НСН в молекуле метана равен 109,5° и т. д.

Некоторые параметры химических связей органических соединений приведены в Приложении 2.

Кратность ковалентной связи характеризуется числом общих электронных пар между соединяемыми атомами. По кратности ковалентная связь может быть:

- *одинарная* (атомы связаны одной общей электронной парой) – связи в молекулах H–H; Cl–Cl; H–Cl;
- *двойная* (атомы связаны двумя общими электронными парами) – связи в молекуле кислорода O=O;
- *тройная* (атомы связаны тремя общими электронными парами) – связи в молекуле азота N≡N.

При образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков. По способу перекрывания атомных орбиталей различают связи:

- **σ-связь** (сигма-связь) – при образовании которой область перекрывания атомных орбиталей находится на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов. Между каждой парой атомов может быть только одна σ-связь. Одинарная связь – всегда σ-связь;

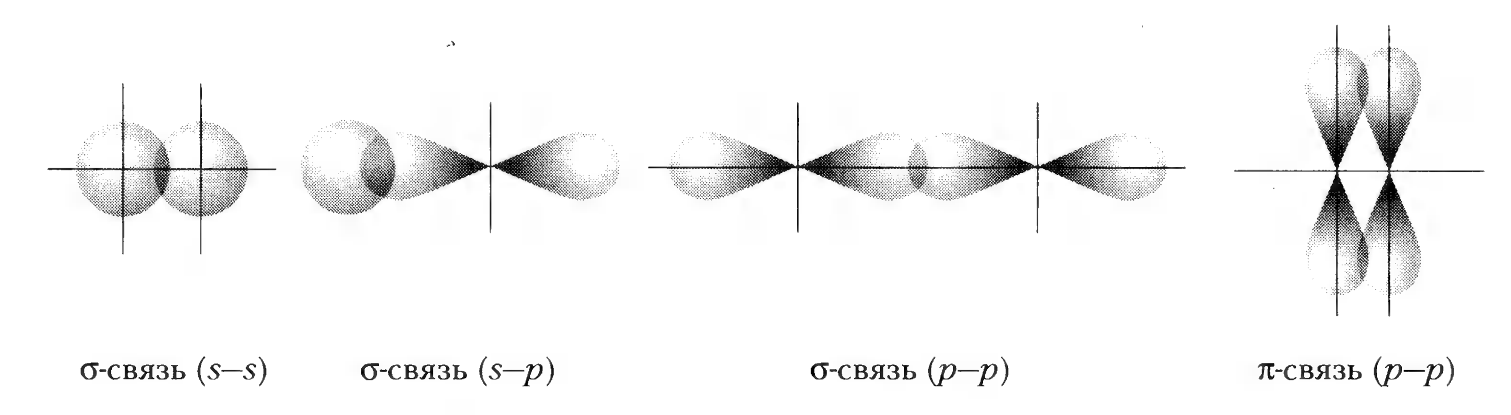


Рис. 6. Схема перекрывания орбиталей при образовании δ- и π-связей

• ***π-связь*** (пи-связь) – при образовании которой области перекрывания атомных орбиталей располагаются на линии, перпендикулярной линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов.

Дополнять σ-связь может только π-связь в двойной (одна σ-связь и одна π-связь) или тройной (одна σ-связь и две π-связи) связи. В случае тройной связи две π-связи располагаются на взаимно перпендикулярных линиях.

Схемы образования σ- и π-связей приведены на рисунке 6.

Свойства ковалентной связи

Свойства ковалентной связи определяют способность вещества вступать в химические реакции. Наиболее важные из них *направленность* связи и её *насыщаемость*.

Насыщаемость. При образовании связи в области связывания могут находиться только два электрона с противоположными спинами.

Насыщаемость ковалентной связи зависит от валентности атомов элементов, образующих связь. Вспомним, что *валентностью* называют свойство атомов того или иного элемента образовать определённое число ковалентных связей. Валентность атома определяется:

- числом неспаренных электронов;
- числом неподелённых электронных пар;
- числом вакантных орбиталей на валентном слое атомов данного элемента.

Во всех органических соединениях атомы углерода характеризуются возбуждённым состоянием, следовательно, углерод четырёхвалентен. Вспомним конфигурацию валентного слоя атома углерода.



Направленность. Так как ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей, которые, в свою очередь, направлены в пространстве (кроме сферических *s*-орбиталей), то и ковалентные связи пространственно направлены. Направленность ковалентной связи обусловливает определённую пространственную конфигурацию молекул. Часто химические связи образуются с участием электронов разных энергетических состояний. Например, у атомов в возбуждённом состоянии: бериллия Be ($2s^12p^1$), бора B ($2s^12p^2$), углерода C ($2s^12p^3$) – в образовании связей одновременно прини-

мают участие *s*- и *p*-электроны. Однако связи, образованные с их участием, равноценны и расположены симметрично.

Для объяснения этого факта используют представление о *гибридизации атомных орбиталей*.

Ионная связь

В образовании ионной связи участвуют частицы – ионы.

Ионы – заряженные частицы, образующиеся в результате отдачи или присоединения электронов атомами или группами химически связанных атомов. Различают два вида ионов: *катионы* – положительно заряженные ионы, *анионы* – отрицательно заряженные ионы.

Причина образования ионной связи заключается в тенденции атомов элементов к приобретению устойчивой восьмиэлектронной оболочки. Вспомним это на примере образования ионной пары NaF. Условно разделим процесс образования ионной связи на три этапа.

1. *Образование катиона* Na^+. Электронная конфигурация атома натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Для приобретения устойчивой электронной конфигурации ближайшего в периодической системе инертного газа неона Ne атому натрия требуется отдать один электрон с внешнего энергетического уровня. Образуется катион Na^+:

$$\underset{\text{атом}}{\overset{Na^0}{1s^2 2s^2 2p^6 3s^1}} \longrightarrow \underset{\text{катион}}{\overset{Na^+}{1s^2 2s^2 2p^6}} + 1\bar{e}$$

2. *Образование аниона* F^-. Электронная конфигурация атома фтора $1s^2 2s^2 2p^5$. Для приобретения устойчивой электронной конфигурации ближайшего инертного газа неона Ne атому фтора требуется принять один электрон на внешний валентный уровень. Образуется анион F^-:

$$\underset{\text{атом}}{\overset{F^0}{1s^2 2s^2 2p^5}} + 1\bar{e} \longrightarrow \underset{\text{анион}}{\overset{F^-}{1s^2 2s^2 2p^6}}$$

3. *Образование связи между катионом и анионом.* Атом Na отдаёт электрон атому F. В результате образуется два иона: Na^+ и F^-. Данные ионы притягиваются благодаря силам электростатического взаимодействия. Образуется ионная связь:

$$Na^+ + F^- \rightarrow NaF$$

***Ионная связь* – связь, образующаяся между ионами противоположного знака в результате их электростатического взаимодействия.**

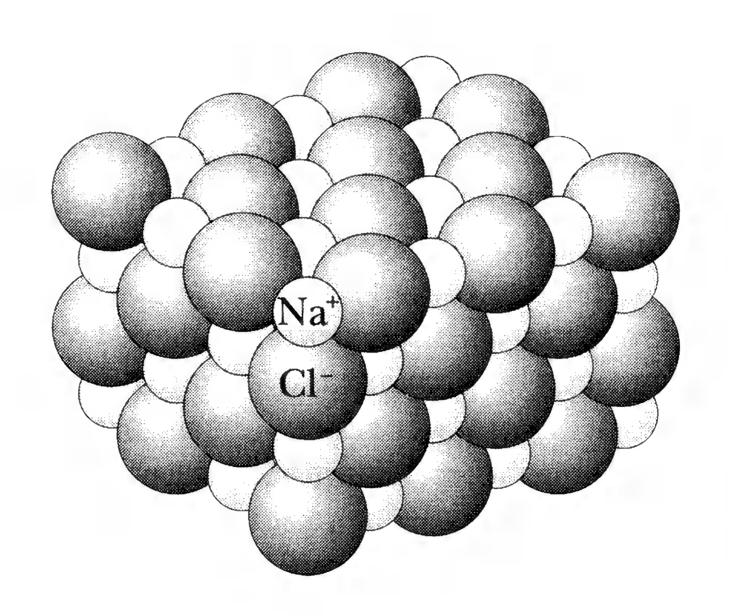


Рис. 7. Ионная кристаллическая решётка хлорида натрия NaCl

Если представить ионы в виде несжимаемых сфер, то они располагаются в кристаллах относительно друг друга в порядке, позволяющем занять минимально возможный объём с минимальной потенциальной энергией. Так образуется *ионная кристаллическая решётка* (рис. 7).

Ионная связь представляется как предельный случай ковалентной полярной связи.

Ионный тип связи всречается и в молекулах органических веществ: в солях и металлорганических соединениях. Например, ацетат натрия $CH_3COO^-Na^+$ или метиллитий $CH_3^-Li^+$ являются ионными соединениями.

Основные выводы

1. Ковалентная связь – связь между атомами, возникающая за счёт образования общих связывающих электронных пар. При образовании ковалентной связи происходит перекрывание атомных орбиталей.
2. Энергия связи – энергия, выделяющаяся при образовании связи, либо энергия, которую необходимо затратить, чтобы разорвать связь между взаимодействующими атомами (выражается в кДж/моль).
3. Ионная связь – связь, образующаяся между ионами противоположного знака в результате их электростатического взаимодействия.

Ключевые понятия. Ионная и ковалентная связи • Длина, энергия, полярность и поляризуемость

Вопросы и задания

◇ **1.** Назовите основные характеристики ковалентной связи.

◇ **2.** Каковы механизмы образования ковалентной связи? Свои рассуждения подтвердите конкретными примерами.

❖ **3.** Объясните механизм образования ионов: H_3O^+, BF_4^-.

❖ **4.** Какие химические связи могут быть образованы с участием атома углерода? Приведите конкретные примеры.

❖ **5.** Какие типы химической связи не представлены в данном параграфе?

❖ **6.** Выберите из списка вещества, в молекулах которых имеется ковалентная неполярная связь: PCl_5, CH_4, H_2, CO_2, O_2, S_8, SCl_2, SiH_4.

❖ **7.** В молекулах каких из перечисленных ниже веществ имеется ковалентная полярная связь: O_3, P_2O_5, P_4, H_2SO_4, CsF, HF, HNO_3, H_2?

❖ **8.** Как меняется полярность связи в ряду $HCl-H_2S-PH_3$? Ответ обоснуйте.

❖ **9.** Составьте электронные и графические формулы веществ: а) CH_4; б) $BeCl_2$; в) BF_3. Укажите направление смещения электронной плотности и тип химической связи.

◆ **10.** Выберите вещества, в молекулах которых имеется: а) двойная связь; б) тройная связь: C_2H_2, C_2H_6, C_2H_4, S_2, NH_3, CO_2, H_2S, CH_4, N_2.

§ 6. Понятие о типах и механизмах органических реакций

Способы разрыва ковалентной связи

В ходе любых химических реакций разрываются химические связи в исходных веществах и образуются новые химические связи в продуктах реакции. Органические вещества в основном характеризуются ковалентным типом связи. Рассмотрим возможные *способы разрыва ковалентной связи*.

Если разрыв связи происходит симметрично, то общая электронная пара распадается таким образом, что у каждого из атомов, участвовавших в образовании связи, остаётся по одному неспаренному электрону (например, при разрыве связи в молекуле хлора):

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}} \vdots \ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Такой способ разрыва связи называется ***гомолитическим*** (от греч. *homós* – «одинаковый» и *lysis* – «растворение»), а образовавшиеся частицы – *свободными радикалами*.

Свободные радикалы – это частицы (атомы или молекулы), имеющие неспаренные электроны.

Несимметричный разрыв ковалентной связи приводит к образованию ионов (катионов и анионов), например в молекуле хлороводорода:

$$H \vdots :\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow H^+ + \left[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\right]^-$$

Такой путь разрыва связи называют ***гетеролитическим*** (от греч. *heteros* – «другой»).

Механизм реакций, которые происходят с промежуточным образованием свободных радикалов, называют *свободнорадикальным*. Эти реакции идут в жёстких условиях (при высокой температуре или при облучении) и характерны для соединений с относительно прочными, неполярными (или слабополярными) ковалентными связями. Механизм реакций, в которых разрыв связи идёт по гетеролитическому пути, называется *ионным*. Реакции, проходящие по ионному механизму, характерны для полярных веществ или тех, в которых химические связи легко поляризуются. Обычно такие реакции происходят в более мягких условиях.

Типы химических реакций в органической химии. Нуклеофильные и электрофильные частицы

В неорганической химии одним из критериев классификации химических реакций является состав и количество участвующих в реакции веществ. В зависимости от этого выделяют различные типы реакций, такие как реакции *соединения*, *разложения*, *замещения*, *обмена*.

В органической химии важнейшим объектом изучения является само органическое соединение и то, что с ним происходит. Среди возможных типов реакций выделим следующие.

Реакции замещения. В этих реакциях какой-либо атом или группа атомов замещает в молекуле органического вещества другой атом или группу атомов. Схема этого процесса в общем виде такова:

$$\geqslant C{-}X + Y \longrightarrow \geqslant C{-}Y + X$$

Например:

$$CH_3\mathbf{Br} + NaOH \rightarrow CH_3\mathbf{OH} + NaBr$$

бромметан — метанол (спирт)

Поскольку основной акцент делается на том, что произошло с органическим соединением, мы можем записывать формулы неорганических реагентов и условия реакций над стрелкой, а формулы неорганических продуктов реакции – под ней. Для приведённой реакции это выглядит следующим образом:

$$CH_3Br \xrightarrow[-\,NaBr]{NaOH} CH_3OH$$

Реакции присоединения. В результате таких реакций какой-либо реагент присоединяется к молекуле органического вещества по кратной (двойной или тройной) связи:

$$>C{=}C< + XY \longrightarrow >\underset{X}{\underset{|}{C}}{-}\underset{Y}{\underset{|}{C}}<$$

Напомним, что в случае двойной связи одна общая электронная пара участвует в образовании σ-связи, другая – π-связи. В ходе реакций присоединения происходит разрыв менее прочной π-связи. Примером таких реакций может быть присоединение бромоводорода к этилену:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3{-}CH_2{-}Br$$

этилен — бромэтан

Реакции отщепления. В процессе таких реакций две σ-связи (C–X и C–Y) разрываются, а новая углерод-углеродная π-связь формируется:

$$>C(X)-C(Y)< \longrightarrow >C=C< + XY$$

Например, *внутримолекулярная дегидратация* (приставка **де**- указывает на процесс отщепления) спиртов – отщепление воды[1]:

$$\underset{\text{этанол}}{CH_2(H)-CH_2-OH} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ 170\ ^\circ C} \underset{\text{этилен}}{H_2C=CH_2}$$

Возможен и другой вариант: две взаимодействующие молекулы конденсируются в одну за счёт отщепления продукта XY.

$$\geqslant C-X + Y-C\leqslant \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + XY$$

Примером такой реакции может служить *межмолекулярная дегидратация* спиртов:

$$CH_3-CH_2-OH + HO-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ 70\ ^\circ C} \underset{\text{диэтиловый эфир}}{CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3}$$

С другими типами классификаций органических реакций мы познакомимся позднее.

Нуклеофильные и электрофильные частицы

При обсуждении механизма реакций органическую молекулу принято называть ***субстратом***, а частицы, которые её атакуют, – ***реагентами***. Реагентами могут быть свободные радикалы, ионы и нейтральные молекулы. Частицы, атакующие субстраты с избытком и с дефицитом электронной плотности, называют *электрофилами* и *нуклеофилами* соответственно.

Электрофилы (от греч. *phileō* – «люблю») обладают дефицитом электронной плотности: они имеют положительный заряд (катионы H^+, CH_3^+, NO_2^+ и др.) или могут легко поляризоваться с образованием катионов (например, молекулы брома Br_2). Они атакуют субстраты с повышенной электронной плотностью.

---

[1] При написании уравнений органических реакций необходимо указывать условия их проведения и использовать структурные, а не молекулярные формулы. Только при написании структурной формулы можно строго указать, какие фрагменты молекулы будут подвергаться превращению.

Нуклеофилы (от греч. *nucleus* – «ядро») обладают избытком электронной плотности. Это анионы (Cl^-, OH^-) или молекулы, имеющие атомы с неподелёнными электронными парами (например, H_2O, NH_3). Они атакуют субстрат на участках с пониженной электронной плотностью.

Ядра атомов, как известно, заряжены положительно. Конечно, нуклеофилы атакуют не ядра атомов, а области субстрата с дефицитом электронной плотности.

Схематически направление атаки нуклеофилов и электрофилов представлено на рисунке 8.

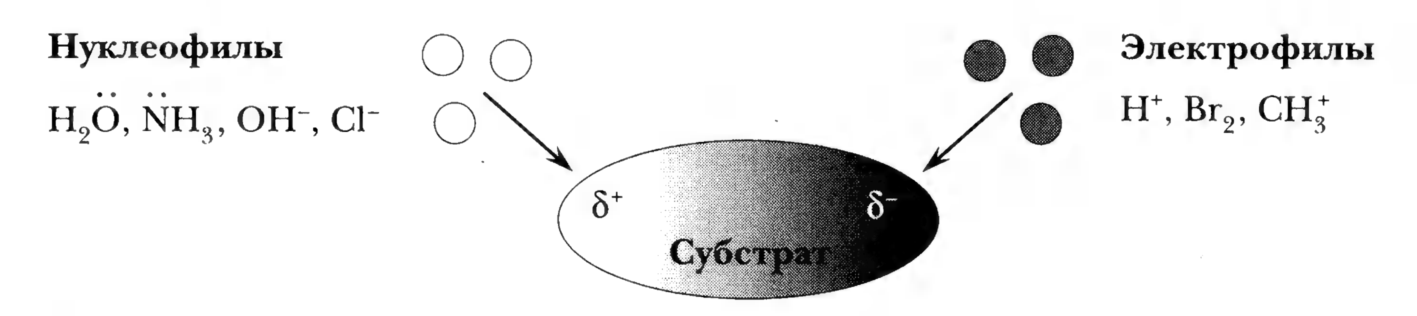


Рис. 8. Схема взаимодействия реагентов с субстратом

При классификации органических реакций с учётом их *механизма* можно выделить следующие типы:

- замещение свободнорадикальное (обозначают S_R, S – от англ. *substitution* – «замещение»);
- замещение электрофильное (S_E) – первой атакующей частицей является электрофил (X^+), а значит, атакуемый субстрат обладает избытком электронной плотности;
- замещение нуклеофильное (S_N) – первой атакующей частицей является нуклеофил (Y^-), и, соответственно, атакуемый субстрат обладает дефицитом электронной плотности;
- присоединение свободнорадикальное (A_R, A – от англ. *addition* – «присоединение»);
- присоединение электрофильное (A_E);
- присоединение нуклеофильное (A_N).

Основные выводы

1. Ковалентная связь может разрываться по гомолитическому или гетеролитическому пути.
2. При гомолитическом расщеплении ковалентной связи образуются радикалы, при гетеролитическом – ионы.
3. Радикал – частица с неспаренным электроном.
4. Электрофилы – частицы с дефицитом электронной плотности (X^+). Нуклеофилы – частицы с избытком электронной плотности (Y^-).

Ключевые понятия. Типы химических реакций (замещение, присоединение, расщепление) • Гомолитический и гетеролитический разрыв связи • Свободные радикалы • Субстрат • Реагент • Нуклеофилы • Электрофилы

Вопросы и задания

◇ **1.** Какие типы разрыва связей характерны для органических соединений? Какими факторами определяется конкретный тип разрыва связи?

◇ **2.** Как вы понимаете следующие термины: «электрофил», «нуклеофил» и «радикал»; «субстрат» и «реагент»?

❖ **3.** Заполните таблицу, записав каждую формулу перечисленных ниже частиц в свою колонку: H^+, H^-, H_3O^+, OH^-, $OH^\bullet$, NH_2^-, NO_2^+, $C_2H_5^\bullet$, $NO_2^\bullet$, Cl^-.

Свободные радикалы	Нуклеофилы	Электрофилы

❖ **4.** Определите типы реакций, уравнения которых приведены ниже, а также реагенты и продукты:

а) $$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[-\ KCl,\ -\ H_2O]{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} CH_3{-}CH{=}CH_2$$

б) $$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[-\ KCl]{KOH\ (водн.\ р\text{-}р)} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

в) $$CH_4 \xrightarrow[-\ HCl]{Cl_2,\ h\nu} CH_3Cl$$

г) $$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[-\ KCl]{KCN} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

Глава 2

Алканы

Многообразие органических соединений поражает уже при знакомстве с простейшими представителями – углеводородами, молекулы которых состоят из атомов двух элементов: углерода и водорода. Немецкий химик Карл Шорлеммер (1834–1892) определил органическую химию как *химию углеводородов и их производных*.

Мы начинаем изучение углеводородов с предельных, или насыщенных. В их молекулах отсутствуют кратные связи. Предельные углеводороды носят название *алканы*.

Природными источниками алканов являются нефть и природный газ, которые образовались в результате медленного разложения остатков ископаемых растений и животных. Алканы встречаются в растительных и животных тканях. Например, в пчелином воске обнаружены углеводороды $C_{27}H_{56}$ и $C_{31}H_{64}$, в кожуре яблок – $C_{29}H_{60}$ и $C_{27}H_{56}$.

Алканы являются главным источником энергии для бытовых и хозяйственных потребностей человека. Газ на кухне, бензин в двигателях автомобилей, авиационное и дизельное топливо, мазут — все эти смеси содержат в основном алканы.

§ 7. Изомерия алканов

***Алканы (предельные, насыщенные углеводороды)* — углеводороды с открытой углеродной цепью, в молекулах которых все химические связи — одинарные.**

Например:

$$\begin{array}{c} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \\ \text{изобутан} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \text{гексан} \end{array}$$

Составим формулы первых представителей класса алканов (см. табл. 4). Простейшим из них является *метан* CH_4, в молекуле которого всего один атом углерода. Его структурная формула:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$$

Поскольку атом углерода в органических соединениях четырёхвалентен, мы без труда запишем структурную формулу и для следующего члена ряда алканов – *этана*, в молекуле которого два углеродных атома:

$$
\begin{array}{c}\ \ |\ \ \ |\\ -C-C-\\ \ \ |\ \ \ |\end{array}
\qquad
\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -H \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{array}
\qquad
CH_3-CH_3
\qquad
C_2H_6
$$

Каждому из веществ состава CH_4 и C_2H_6 соответствуют только одна структурная формула. Это справедливо и для следующего члена ряда алканов – *пропана*, имеющего состав C_3H_8. Углеродную цепь пропана можно изобразить следующим образом:

$$
\begin{array}{ccc} C & - & C \\ & & | \\ & & C \end{array}
\qquad
C-C-C
\qquad
\begin{array}{ccc} & C & \\ / & & \backslash \\ C & & C \end{array}
$$

При этом в молекуле по-прежнему два первичных углеродных атома и один вторичный.

Углеродный скелет *бутана* C_4H_{10} можно также записать по-разному:

$$
C-C-C-C
\qquad
\begin{array}{ccccc} & & & & C \\ & & & & | \\ C & - & C & - & C \end{array}
\qquad
\begin{array}{ccccc} C & - & C & - & C \\ & & & & | \\ & & & & C \end{array}
\qquad
\begin{array}{ccc} & & C \\ & & | \\ C & - & C \\ | & & \\ C & & \end{array}
\qquad
\begin{array}{ccc} C & & C \\ | & & | \\ C & - & C \end{array}
$$

Все представленные структуры идентичны: содержат два первичных и два вторичных атома углерода.

Теперь поступим по-другому. Возьмём за основу линейную цепочку из четырёх атомов углерода: C–C–C–C – мысленно отсечём последний углеродный атом. Если присоединить этот атом к концам углеродной цепи, получим первоначальный вариант. Если же осуществить присоединение к центральному атому углерода, образуется принципиально новая структура, в которой *три первичных* атома углерода и *один третичный*.

$$
C-C-C\,\vdots\!-C \;\longrightarrow\; \begin{array}{ccccc} C & - & C & - & C \\ & & | & & \\ & & C & & \end{array}
$$

Однако качественный и количественный состав молекулы один и тот же – C_4H_{10}. Допишите водородные атомы и убедитесь в этом сами:

$$
CH_3-CH_2-CH_2-CH_3
\qquad\qquad
\begin{array}{ccccc} CH_3 & - & CH & - & CH_3 \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}
$$

бутан

изобутан

Эти углеводороды – *изомеры*: у них одинаковый состав, но разное строение, и, следовательно, предполагаются различные свойства. Действительно, температура кипения бутана –0,5 °С, в то время как у изобутана –10 °С.

Такой вид изомерии, как у бутана, называется ***изомерией углеродного скелета*** и относится к типу *структурной изомерии*.

Составим формулы возможных структурных изомеров молекулы алкана, содержащего пять углеродных атомов. Самая простая конфигурация углеродной цепи:

$$\overset{1}{C}-\overset{2}{C}-\overset{3}{C}-\overset{4}{C}-\overset{5}{C}$$

Углеродные атомы в цепи пронумерованы (эти номера называются *локантами*, от лат. *locus* – «место»). Углеродный скелет второго изомера получаем аналогично тому, как делали это в предыдущем случае: отсекаем пятый атом и присоединяем его к атому углерода внутри цепи (второму или третьему):

$$\begin{array}{cccc} \overset{1}{C}- & \overset{2}{C} & -\overset{3}{C}- & \overset{4}{C} \\ & | & & \\ & C & & \end{array}$$

Теперь главной является углеродная цепь из четырёх атомов углерода, а структуры (а) и (б) будут совершенно идентичны. В этом можно убедиться, пронумеровав атомы в основной цепи с того края, относительно которого ближе расположен атом, не входящий в главную цепь:

$$\text{а) }\begin{array}{cccc} \overset{1}{C}- & \overset{2}{C} & -\overset{3}{C}- & \overset{4}{C} \\ & | & & \\ & C & & \end{array} \qquad\qquad \text{б) }\begin{array}{cccc} \overset{4}{C}- & \overset{3}{C}- & \overset{2}{C} & -\overset{1}{C} \\ & & | & \\ & & C & \end{array}$$

Возможно существование ещё одного алкана с пятью углеродными атомами в молекуле. Чтобы представить его углеродный скелет, возьмём за основу приведённую выше структуру, отсечём четвёртый атом и присоединим его ко второму:

$$\begin{array}{cccc} \overset{1}{C}- & \overset{2}{C} & -\overset{3}{C}- & \overset{4}{C} \\ & | & & \\ & C & & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & C & \\ & | & \\ \overset{1}{C}- & \overset{2}{C} & -\overset{3}{C} \\ & | & \\ & C & \end{array}$$

Теперь составим сокращённые структурные формулы всех трёх изомеров, дополнив углеродные скелеты атомами водорода:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad \begin{array}{cc} CH_3- & CH-CH_2-CH_3 \\ & | \\ & CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_3- & C & -CH_3 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Состав молекул этих изомеров C_5H_{12}.

Сопоставим молекулярные формулы приведённых ранее алканов (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}). Если число атомов углерода обозначить буквой n, то число атомов водорода выразится как $2n + 2$. Из этого соотношения выведем ***общую молекулярную формулу***, отражающую состав любого алкана: $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$.

Число возможных изомеров резко возрастает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана. Так, углеводороду состава $C_{10}H_{22}$ соответствует 75 изомеров; для $C_{15}H_{32}$ известны 4347 изомеров, а для $C_{20}H_{42}$ – уже 366 319 изомеров. И главная причина такого явления – изомерия углеродного скелета! Стоит ли удивляться такой многочисленности органических веществ!

Основные выводы

1. Алканы – углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых только одинарные ковалентные связи.
2. Общая молекулярная формула алканов C_nH_{2n+2}.
3. Для алканов характерна изомерия углеродного скелета.

Ключевые понятия. Алканы (предельные, насыщенные углеводороды) • Изомерия углеродного скелета • Общая молекулярная формула

Вопросы и задания

◇ **1.** Какие углеводороды относятся к классу алканов? Что вам известно об их распространённости в природе?

◇ **2.** Из приведённого ниже перечня формул выберите такие, которые соответствуют алканам: C_5H_{10}, C_8H_{18}, C_9H_{16}, C_6H_6, C_4H_{10}, C_7H_{16}, C_5H_8.

◇ **3.** Составьте молекулярные формулы алканов, в молекулах которых: а) 5 атомов углерода; б) 8 атомов углерода; в) x атомов углерода; г) 20 атомов водорода; д) 32 атома водорода; е) y атомов водорода.

◇ **4.** Предельные углеводороды, имеющие неразветвлённую углеродную цепочку и содержащие в составе молекулы 20, 21, 22 углеродных атома, называются соответственно эйкозан, генэйкозан и докозан. Запишите молекулярные формулы трикозана и тетракозана.

◇ **5.** Напишите формулу структурного изомера C_5H_{12}, содержащего четвертичный углеродный атом.

❖ **6.** Сколько различных веществ представлено следующими формулами?

а) $CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3$

б) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3$

в) $$\begin{array}{lll} CH_2 & -CH & -CH_3 \\ | & \ \ | & \\ CH_2 & -CH & -CH_3 \end{array}$$

д) $$\begin{array}{llll} CH_3 & -CH & -CH & -CH_3 \\ & \ \ | & \ \ | & \\ & CH_3 & CH_3 & \end{array}$$

г) $$\begin{array}{llll} CH_2 & -CH_2 & -CH_2 & -CH_2 \\ | & & & \ \ | \\ CH_3 & & & CH_3 \end{array}$$

е) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

❖ **7.** Выведите молекулярную формулу алкана, массовая доля углерода в котором составляет 83,33%. Составьте формулы изомеров, отвечающих полученной формуле.

❖ **8.** Составьте формулы алканов, плотность паров которых в два раза тяжелее воздуха.

§ 8. Номенклатура алканов

Каждое вновь открытое и изученное вещество «приобретает» имя, которое часто связывают с источником его получения, например: лимонная, яблочная или молочная кислота; толуол (выделен из толуанских бальзамов[1]). Иногда в названии отражается одно из характерных свойств вещества: пикриновая кислота (от греч. *pycros* – «горький»), глицерин (от греч. *glycos* – «сладкий»). Такая *номенклатура* называется *тривиальной*. Она не отражает строение вещества и не позволяет составить его формулу по названию.

Важно было разработать такую номенклатуру, благодаря которой, услышав или прочитав название соединения, можно сразу представить, какова его структурная формула.

Номенклатура – система названий веществ.

В ходе развития органической химии предлагались различные номенклатуры: рациональная, Женевская (1892 г.), Льежская (1930 г.). В 1947 г. на совещании Международного союза теоретической и прикладной химии International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC (ИЮПАК), состоявшемся в Лондоне, было принято решение о разработке новых международных правил номенклатуры органических соединений. Начиная с 1957 г. они публикуются под названием ***Правила номенклатуры органических соединений IUPAC***. Мы с вами будем пользоваться правилами этой международной номенклатуры (ИЮПАК), хотя в ряде случаев знать ***тривиальные названия*** некоторых широко используемых веществ весьма полезно.

---

[1] Толуанские бальзамы получали в местечке Толу (Сев. Африка).

Номенклатура алканов с неразветвлённой цепью

Названия алканов с неразветвлённой цепью строятся из корня, обозначающего число атомов углерода в цепи, и суффикса **-ан**. Названия первых четырёх алканов сложились исторически: метан, этан, пропан, бутан.

Для последующих углеводородов ряда алканов корень образуется с помощью названий греческих числительных, соответствующих числу атомов углерода в молекуле: пять – «пента», шесть – «гекса», семь – «гепта», восемь – «окта» и т. д. Так, алкан с неразветвлённой цепью, в молекуле которого шесть атомов углерода, будет называться **гекс**ан, далее – гептан, октан, нонан и т. д.

Начиная с бутана возможна изомерия углеродного скелета. Поэтому к названию алкана с неразветвлённой цепью иногда добавляется буква «*н*», указывающая на алкан нормального (неразветвлённого) строения – *н*-бутан, *н*-пентан и т. д.

Названия первых десяти алканов с неразветвлённой цепью приведены в таблице 4. Здесь же представлены названия и соответствующих алкильных радикалов, которые образуются отщеплением атома водорода от соответствующего алкана. В названии радикала суффикс **-ан** (алкан) заменяется на суффикс **-ил** (алкил; алкильный радикал), например: CH_4 – метан, CH_3 – метил. Знание этих радикалов позволяет по известной структурной формуле составить название алкана и наоборот.

Таблица 4. Названия алканов и алкильных радикалов

Алкан	**Структурная формула алкана**	**Название алкана**	**Структурная формула соответствующего радикала**	**Название радикала**
1	**2**	**3**	**4**	**5**
CH_4	CH_4	Метан	CH_3–	Метил
C_2H_6	CH_3–CH_3	Этан	CH_3–CH_2– или C_2H_5–	Этил
C_3H_8	CH_3–CH_2–CH_3	Пропан	CH_3–CH_2–CH_2–	Пропил
C_4H_{10}	CH_3–$(CH_2)_2$–CH_3	*н*-Бутан	CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–	Бутил
C_5H_{12}	CH_3–$(CH_2)_3$–CH_3	*н*-Пентан	CH_3–$(CH_2)_3$–CH_2–	Пентил
C_6H_{14}	CH_3–$(CH_2)_4$–CH_3	*н*-Гексан	CH_3–$(CH_2)_4$–CH_2–	Гексил
C_7H_{16}	CH_3–$(CH_2)_5$–CH_3	*н*-Гептан	CH_3–$(CH_2)_5$–CH_2–	Гептил

1	2	3	4	5
C_8H_{18}	$CH_3{-}(CH_2)_6{-}CH_3$	*н*-Октан	$CH_3{-}(CH_2)_6{-}CH_2{-}$	Октил
C_9H_{20}	$CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH_3$	*н*-Нонан	$CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH_2{-}$	Нонил
$C_{10}H_{22}$	$CH_3{-}(CH_2)_8{-}CH_3$	*н*-Декан	$CH_3{-}(CH_2)_8{-}CH_2{-}$	Децил

Номенклатура алканов с разветвлённой цепью

Назовём алкан с разветвлённой углеродной цепью, структурная формула которого приведена ниже:

$$
\begin{array}{cccccccccccc}
CH_3 & - & CH & - & CH & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \\
 & & | & & | & & | & & & & \\
 & & CH_3 & & CH_2 & & CH_3 & & & & \\
 & & & & | & & & & & & \\
 & & & & CH_3 & & & & & &
\end{array}
$$

Молекула этого углеводорода может рассматриваться как производное гексана C_6H_{14}, где три водородных атома у соседних атомов углерода замещены на две метильные и одну этильную группы. Местоположение этих групп в названии должно быть строго определено.

Для того чтобы составить название этого углеводорода, воспользуемся правилами номенклатуры ИЮПАК.

Правила составления названий по номенклатуре ИЮПАК

1. Найти в структуре данного углеводорода самую длинную и содержащую максимальное число заместителей углеродную цепь. Пронумеровать атомы углеродной цепи, начиная с того конца, относительно которого ближе расположен заместитель:

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
\overset{1}{CH_3} & - & \overset{2}{CH} & - & \overset{3}{CH} & - & \overset{4}{CH} & - & \overset{5}{CH_2} & - & \overset{6}{CH_3} \\
 & & | & & | & & | & & & & \\
 & & \mathbf{CH_3} & & \mathbf{CH_2} & & \mathbf{CH_3} & & & & \\
 & & & & | & & & & & & \\
 & & & & \mathbf{CH_3} & & & & & &
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ccccccccccc}
\mathbf{CH_3} & - & \mathbf{CH} & - & \overset{4}{CH} & - & \overset{3}{CH} & - & \overset{2}{CH_2} & - & \overset{1}{CH_3} \\
 & & | & & | & & | & & & & \\
 & & \mathbf{CH_3} & & {}^{5}CH_2 & & \mathbf{CH_3} & & & & \\
 & & & & | & & & & & & \\
 & & & & {}^{6}CH_3 & & & & & &
\end{array}
$$

2. Основой будет название того неразветвлённого алкана, которому по числу атомов углерода соответствует главная цепь (в данном случае – гексан).

3. Перед основой указываются номера углеродных атомов *(локанты)*, при которых расположены заместители. За локантами через дефис записываются названия самих заместителей.

4. Если имеются одинаковые заместители при разных углеродных атомах, локанты объединяются, а перед названием заместителя ставится умножающая приставка: ди – 2, три – 3, тетра – 4, пента – 5, гекса – 6 и т. д. Цифры друг от друга отделяются запятой, а цифры от слов – дефисом.

Таким образом, название обсуждаемого углеводорода будет следующим: 2,4-диметил-3-этилгексан, а не 3-метил-4-изопропилгексан, как в перечёркнутой структуре.

Если один и тот же углеродный атом содержит сразу два заместителя, то и локант записывается дважды. Учитывая сказанное, назовём углеводород, структурная формула которого представлена ниже:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & CH_3 & & & & & & \\ ^{1} & & ^{2}| & & ^{3} & & ^{4} & & ^{5} \\ CH_3 & - & C & - & CH & - & CH & - & CH_3 \\ & & | & & | & & & & \\ & & CH_3 & & CH_3 & & & & \end{array}$$

2,2,3-триметилпентан

Изомерия углеводородных радикалов

Ранее отмечалось, что радикалы образуются при удалении атома водорода из молекулы соответствующего алкана. В случае метана CH_4 и этана C_2H_6 образуются единственно возможные радикалы: метил- (CH_3–) и этил- (C_2H_5–) соответственно. Однако при удалении одного атома водорода из молекулы пропана уже могут образоваться два различных радикала: пропил- *(первичный)* и изопропил- *(вторичный)*:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}$$

пропил-

$$\begin{array}{ccc} & | & \\ CH_3{-} & CH & {-}CH_3 \end{array}$$

изопропил-

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана растёт и возможное число радикалов. Ниже представлены структурные формулы радикалов, соответствующие предельному углеводороду состава C_4H_{10}. Молекулярная формула радикалов C_4H_9–:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}$$

бутил-
первичный радикал

$$\begin{array}{ccc} CH_3{-} & CH & {-}CH_2{-} \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

изобутил-
первичный радикал

$$\begin{array}{ccc} & & | & \\ CH_3{-} & CH_2{-} & CH & {-}CH_3 \end{array}$$

втор-бутил-
вторичный радикал

$$\begin{array}{cc} & CH_3 \\ & | \\ CH_3{-} & C{-} \\ & | \\ & CH_3 \end{array}$$

трет-бутил-
третичный радикал

Основные выводы

1. Органические соединения могут быть названы по тривиальной (исторически сложившейся) и международной (ИЮПАК) номенклатурам.
2. Названия алканов с неразветвлённой цепью состоят из корня, обозначающего число атомов углерода в цепи, и суффикса **-ан**. Названия первых четырёх алканов сложились исторически: метан, этан, пропан, бутан.
3. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана растёт и возможное число радикалов.

Ключевые понятия. Номенклатура • Тривиальное название • Номенклатура ИЮПАК

Вопросы и задания

◇ **1.** По каким признакам выбирается главная цепь в молекуле алкана при составлении названия по номенклатуре ИЮПАК?

◇ **2.** Правильно ли даны приведённые ниже названия алканов: 1-метилпентан; 3-метил-3-этилдекан; 2,2,3,3-тетраметилгексан? Если неправильно — объясните почему и дайте верные названия.

◇ **3.** Сколько различных моногалогенопроизводных соответствует 2,2,3-триметилпентану?

◇ **4.** Напишите структурные формулы углеводородов состава C_8H_{18}, имеющих наименьшее и наибольшее число первичных углеродных атомов.

❖ **5.** Назовите по международной номенклатуре алканы, структурные формулы которых приведены ниже.

а) $$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3$$

б) $$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

в) $$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

г) $$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}$$

д) $$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\displaystyle CH_2}}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

е) $$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3$$

◇ **6.** Составьте структурные формулы следующих алканов:
а) 2,2-диметилпропан; б) 2,2,3-триметилпентан; в) 3-метил-4-этилгексан; г) 2,4-диметил-3-этилпентан; д) 2,2,3,3-тетраметилбутан.

❖ **7.** Условный показатель способности горючего к самовоспламенению 2,2,4-триметилпентан (изооктан) — антидетонационная добавка к бензину — характеризуется низкой способностью к самовоспламенению. Запишите его структурную формулу, а также структурные формулы двух его изомеров.

◆ **8.** Выведите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором составляет 83,72 %, а плотность паров по воздуху — 2,97. Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих полученной формуле.

§ 9. Гомологи. Гомологический ряд. Строение молекулы метана

Сравним строение веществ — 2-метилбутана, 2-метилпентана, 2-метилгексана:

$$\mathbf{CH_3{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_3}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3$$

2-метилбутан

$$\mathbf{CH_3{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_3}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

2-метилпентан

$$\mathbf{CH_3{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_3}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

2-метилгексан

В молекулах всех трёх веществ есть общий фрагмент:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_3}{CH}{-}$$

Отличие в строении этих соединений заключается лишь в длине углеводородного радикала, с которым соединён выделенный фрагмент: 2-метилпентан и 2-метилгексан отличаются между собой на ***метиленовую группу*** $\mathbf{CH_2}$, которая называется также *гомологической разностью*. Такие соединения являются *гомологами* (от греч. *homologos* — «соответствующий», «подобный»), и они образуют *гомологический ряд*.

> ***Гомологи*** **— вещества сходные по строению и свойствам и отличающиеся в гомологическом ряду друг от друга числом метиленовых групп** $\mathbf{CH_2}$**.**

В принципе гомологами можно было бы назвать все алканы, которые по отношению друг к другу не являются изомерами. Например:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

н-пентан

```
CH3–CH–CH–CH3
    |   |
   CH3 CH3
```

2,2-диметилбутан

По составу C_5H_{12} и C_6H_{14} отличаются друг от друга на группу CH_2. В их молекулах только одинарные ковалентные связи C–C и C–H, они обладают характерными для алканов химическими свойствами. Однако в молекуле *н*-пентана имеются только первичные и вторичные атомы углерода, а в молекуле 2,2-диметилбутана – первичные и третичные. Таким образом, строение этих углеводородов всё-таки различается, что приводит к различию и в их реакционной способности.

Ближайшими гомологами *н*-пентана будут *н*-бутан и *н*-гексан:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

н-бутан

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

н-гексан

А гомологами 2,3-диметилбутана будут соответственно 2,3-диметилпентан и 2,3-диметилгексан:

```
CH3–CH–CH–CH2–CH3
    |   |
   CH3 CH3
```

2,3-диметилпентан

```
CH3–CH–CH–CH2–CH2–CH3
    |   |
   CH3 CH3
```

2,3-диметилгексан

Гомологический ряд *нормальных* алканов (алканов с неразветвлённой углеродной цепью) начинается с простейшего – метана. Каждый последующий член гомологического ряда алканов – этан, пропан, бутан, пентан и т. д. – будет отличаться от предыдущего на гомологическую разность CH_2 (табл. 5).

Таблица 5. Некоторые гомологические ряды алканов общей формулы C_nH_{2n+2}

Молекулярная формула	**Гомологические ряды**		
	метана	**2-метилпропана**	**2,2-диметилпропана**
1	**2**	**3**	**4**
CH_4	$CH_3{-}H$	–	–
C_2H_6	$CH_3{-}CH_3$	–	–
C_3H_8	$CH_3{-}CH_2{-}CH_3$	–	–

1	2	3	4
C_4H_{10}	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$	–
C_5H_{12}	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \qquad CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ CH_3-C-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$
C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	$\begin{array}{l} CH_3-CH-(CH_2)_2-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \qquad CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$
C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	$\begin{array}{l} CH_3-CH-(CH_2)_3-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \qquad CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ CH_3-C-(CH_2)_2-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$

Начиная с бутана C_4H_{10} в гомологическом ряду алканов имеет место изомерия. Углеводороду такого состава отвечают два изомерных алкана: *н*-бутан и 2-метилпропан (изобутан):

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

н-бутан

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

2-метилпропан (изобутан)

Родоначальником нового гомологического ряда предельных углеводородов, содержащих разветвлённый фрагмент, может стать 2-метилпропан:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH- \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \mathbf{CH_3-CH}-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad \mathbf{CH_3} \end{array}$$

2-метилпропан

$$\begin{array}{l} \mathbf{CH_3-CH}-CH_2-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad \mathbf{CH_3} \end{array}$$

2-метилбутан

$$\begin{array}{l} \mathbf{CH_3-CH}-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \qquad\;\, | \\ \qquad \mathbf{CH_3} \end{array}$$

2-метилпентан

Молекулярной формуле C_5H_{12} соответствуют уже три изомера:

$$CH_3{-}(CH_2)_3{-}CH_3 \qquad \begin{array}{c} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

н-пентан — 2-метилбутан — 2,2-диметилпропан (неопентан)

и 2,2-диметилпропан может «открыть» новый ряд гомологов, содержащих одинаковый (неопентильный) структурный фрагмент:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{-}CH_2{-} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Некоторые гомологические ряды алканов приведены в таблице 5.

Строение молекулы метана. Понятие о гибридизации

Углерод в органических соединениях четырёхвалентен. В молекуле метана атом углерода соединён ковалентными одинарными связями с четырьмя атомами водорода. Молекулярная формула метана CH_4. Структурная и электронная формулы метана:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:C:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}$$

Для образования химических связей атом углерода предоставляет одну *s*- и три *p*-орбитали. Очевидно, что при перекрывании этих орбиталей с 1*s*-орбиталями атомов водорода связи C—H в молекуле метана не будут равноценными, поскольку образуются три *p*—*p* и одна *s*—*p* связи.

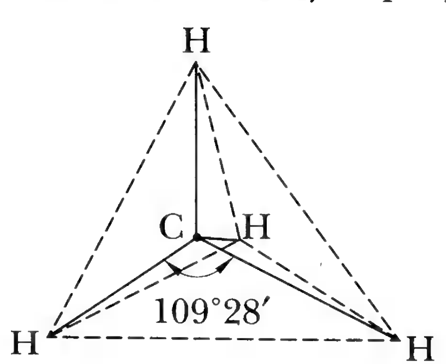


Рис. 9. Тетраэдрическая конфигурация молекулы метана

Однако методом рентгеноструктурного анализа было показано, что все четыре ковалентные связи в молекуле метана одинаковы, их длина составляет 0,109 нм, а валентные углы равны 109°28′, что соответствует тетраэдрическому строению молекулы. В центре такого тетраэдра находится атом углерода C, а в его вершинах — атомы водорода H (рис. 9).

Как же в действительности происходит образование четырёх равноценных ковалентных связей в молекуле метана из одной *s*- и трёх *p*-орбиталей?

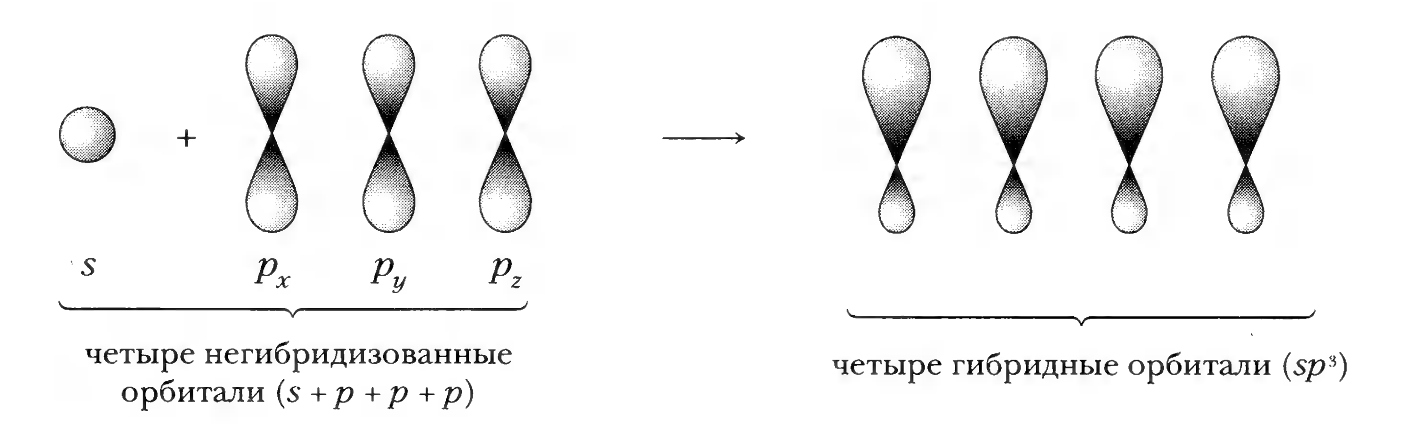


Рис. 10. Схема образования гибридных орбиталей

В 1931 г. американский физик и химик Лайнус Полинг предложил математическую модель, описывающую строение атома углерода. Его объяснение основано на том, что при образовании молекулы метана в атоме углерода вместо различных одной *s*- и трёх *p*-орбиталей возникают четыре одинаковые *гибридные орбитали*, то есть происходит как бы *смешение*, или *гибридизация*, атомных орбиталей (рис. 10).

***Гибридизация атомных орбиталей (АО)* — это взаимодействие различных по форме, но близких по энергии АО, их смешивание и выравнивание по форме и энергии.**

В образовании четырёх гибридных орбиталей участвовали исходные одна *s*- и три *p*-орбитали, поэтому такой вид гибридизации называют sp^3-гибридизацией.

Электронные облака четырёх гибридных орбиталей направлены из центра тетраэдра к его вершинам. Углы между связями равны 109°28′ (рис. 11). Перекрывание sp^3-гибридных орбиталей атома углерода с *s*-орбиталями атомов водорода происходит в направлениях осей гибридных орбиталей с образованием четырёх одинаковых σ-связей.

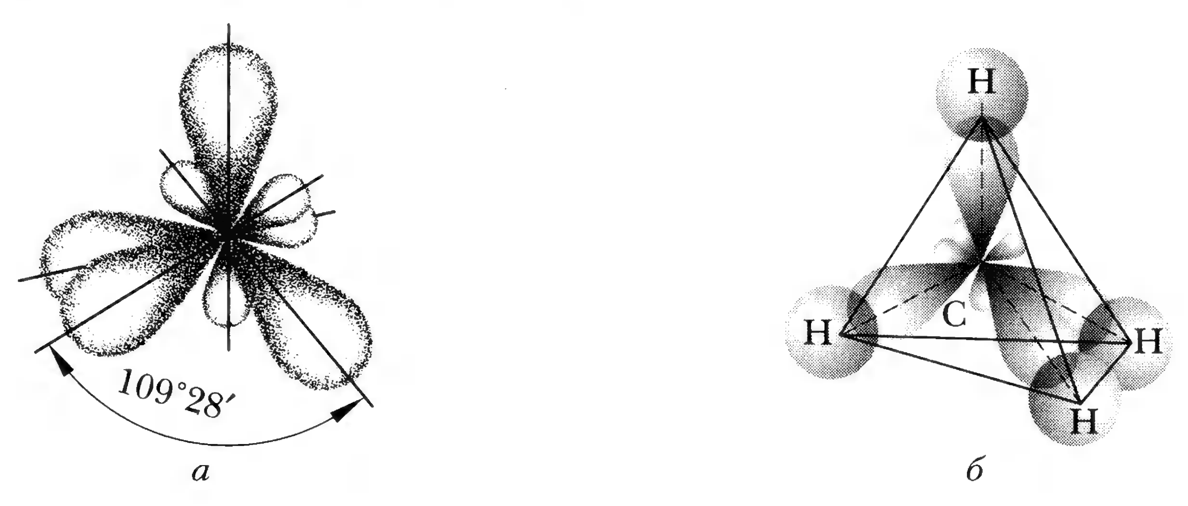


Рис. 11. Строение молекулы метана: *а* — расположение sp^3-гибридных орбиталей атома углерода; *б* — образование σ-связей в молекуле метана

Гипотезу о тетраэдрическом строении молекулы метана выдвинул впервые голландский химик Я.-Г. Вант Гофф (1872).

Серьёзным подспорьем для подтверждения этой гипотезы явились результаты хлорирования метана. При плоском строении молекулы метана при хлорировании в этой реакции должно образоваться два изомерных дихлорида, отображаемых формулами:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ \mathbf{Cl}-C-H \\ | \\ \mathbf{Cl} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ \mathbf{Cl}-C-\mathbf{Cl} \\ | \\ H \end{array}$$

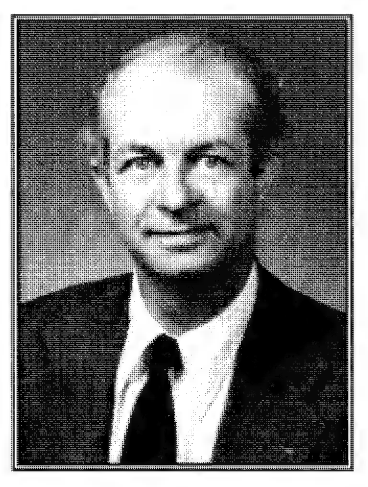
Реально же существует только одно вещество – *дихлорметан*, у которого нет изомеров. Это возможно только в случае тетраэдрического расположения атомов в молекуле:

H
C H
Cl Cl

Устойчивость тетраэдрической конфигурации молекулы метана объясняется максимальной удалённостью всех четырёх атомов водорода друг от друга. Это хорошо иллюстрируют модели молекулы метана (рис. 12).



Рис. 12. Модели молекулы метана: *а* – масштабная; *б* – шаростержневая



Лайнус Полинг
(1901–1994)

Лайнус Полинг – американский физик и химик. В 1939 г. опубликовал книгу «Природа химической связи», объяснив молекулярное строение веществ с применением разработанных представлений о гибридизации атомных орбиталей и теории резонанса; ввёл понятие «электроотрицательность». В 1954 г. удостоен Нобелевской премии «за исследование природы химической связи и её применение для определения структуры соединений». Методом рентгеновской кристаллографии изучил структуры белков и аминокислот. Занимался проблемами питания и выработки иммунитета. В 1962 г. стал лауреатом Нобелевской премии мира. Включён в число двадцати наиболее известных учёных за всю историю человечества.

Основные выводы

1. Гомологи – вещества, сходные по строению и свойствам и отличающиеся в гомологическом ряду друг от друга числом метиленовых групп CH_2. Метиленовая группа называется гомологической разностью.
2. Начиная с бутана C_4H_{10} в гомологическом ряду алканов имеет место изомерия углеродного скелета.
3. В молекулах алканов все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации.
4. Молекула метана имеет тетраэдрическое строение. Валентный угол равен 109°28′.

Ключевые понятия. Гомологи • Гомологическая разность • Метиленовая группа • Гибридизация • Гибридные орбитали

Вопросы и задания

◇ **1.** Сравните строение алмаза и метана. В чём сходство и различия?

◇ **2.** Дайте определение понятию «гомолог». Чем отличаются гомологи от изомеров?

◇ **3.** Составьте структурную формулу 2,3-диметилпентана. Запишите структурные формулы двух его изомеров и трёх гомологов. Дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.

◇ **4.** Среди веществ, структурные формулы которых приведены ниже, найдите гомологи. Назовите все эти вещества.

```
а) CH3–CH–CH2–CH2–CH3
        |
        CH3
```

```
г) CH3–CH2–CH2–CH3
```

```
        CH3
        |
б) CH3–C–CH2–CH3
        |
        CH3
```

```
д) CH3–CH–CH2–CH3
        |
        CH3
```

```
в) H3C–CH–CH–CH3
        |   |
        CH3 CH3
```

```
        CH3
        |
е) CH3–C–CH3
        |
        CH3
```

❖ **5.** Напишите структурную формулу изомера нонана C_9H_{20}, имеющего в составе молекулы четыре первичных, четыре вторичных и один четвертичный углеродный атомы. Дайте название этому углеводороду. Сколько изомерных монохлорпроизводных соответствует этому соединению? Приведите примеры двух гомологов данного углеводорода.

❖ **6.** Каково гибридное состояние атома углерода в метильном радикале?

❖ **7.** Смесь пропана и бутана массой 46,8 г при н. у. занимает объём 22,4 л. Рассчитайте массовые и объёмные доли газов в смеси.

◆ **8.** Тетраэдр – один из самых распространённых структурных элементов природы. Приведите примеры химических соединений (органических и неорганических), имеющих тетраэдрическую структуру.

§10. Строение молекул этана и пропана. Физические свойства алканов

В молекулах алканов каждый из атомов углерода образует четыре σ-связи с участием sp^3-гибридных орбиталей, которые также ориентированы к вершинам тетраэдра, валентный угол равен 109°28′ (рис. 13). Но, в отличие от метана, в молекулах других алканов атом углерода образует ковалентные химические связи не только с водородными, но и с углеродными атомами. Связи С–Н возникают при перекрывании sp^3-гибридных орбиталей атома углерода *s*-орбиталями водородных атомов, а углерод-углеродная связь С–С образуется за счёт перекрывания двух гибридных sp^3-орбиталей. Длина углерод-углеродной связи в алканах составляет 0,154 нм, а её энергия – 347,0 кДж/моль.

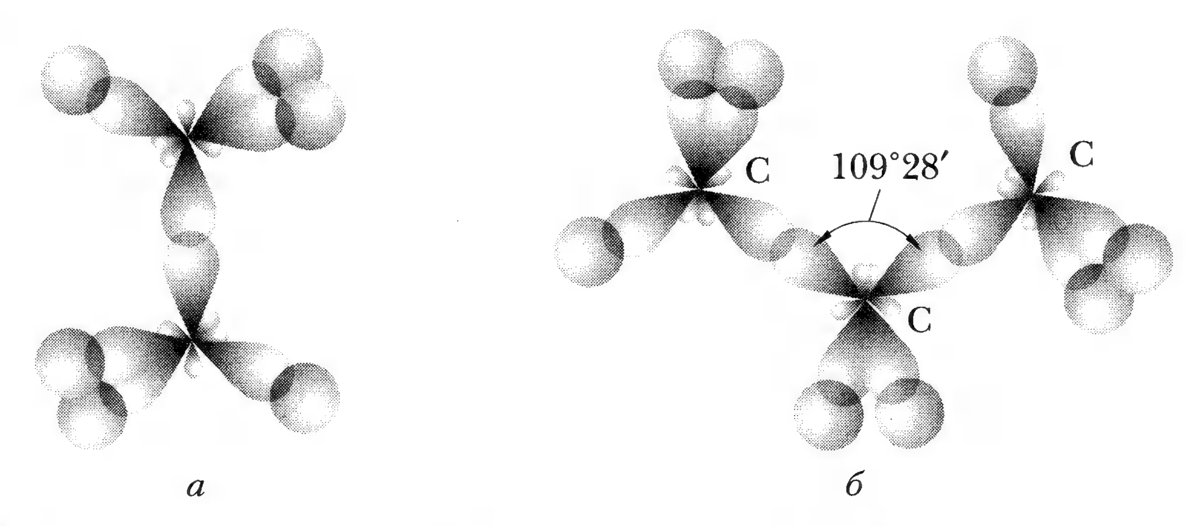


Рис. 13. Схема образования σ-связей в молекулах алканов: *а* – этана; *б* – пропана

Вследствие того что sp^3-гибридные орбитали ориентированы к вершинам тетраэдра, неразветвлённая углеродная цепь алканов имеет зигзагообразное строение (рис. 14).

Иногда вместо структурных формул алканов изображают только углеродный скелет в виде зигзагообразной ломаной линии. Например, схемы строения углеродного скелета *н*-октана и 2-метилпентана будут выглядеть так:

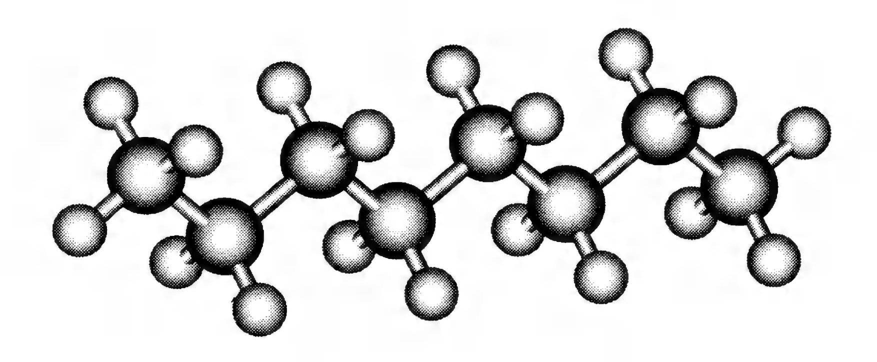


Рис. 14. Шаростержневая модель молекулы *н*-октана

В этих схемах на концах и в местах изломов линий подразумевают углеродные атомы, связанные с определённым числом атомов водорода.

Вдоль оси связи С—С в молекулах алканов возможно *свободное вращение*. Реальные молекулы находятся в непрерывном движении. Различные пространственные структуры, возникающие за счёт вращения вокруг простых связей без нарушения целостности молекулы, называют *конформациями*.

Конформации – это различные пространственные формы молекулы, возникающие в результате вращения атомов или групп атомов вдоль осей одинарных связей.

Конформаций может быть бесконечное множество, но только некоторые из них соответствуют минимуму энергии – это ***конформеры***. Конформеры легко превращаются друг в друга, но, в отличие от структурных изомеров, их нельзя выделить в индивидуальном состоянии существующими методами. Для этана нет структурных изомеров, но можно говорить о его различных конформациях.

Американский учёный М. Ньюмен предложил для графического представления различных конформаций проекционные формулы – *проекции Ньюмена*. На рисунке 15 показано построение проекций Ньюмена.

Конформация молекулы этана, в которой атомы водорода обоих углеродных атомов находятся «друг за другом», называется *заслонённой* конформацией (рис. 16, *а*). Конформация этана, в которой атомы водорода одного углеродного атома смеще-

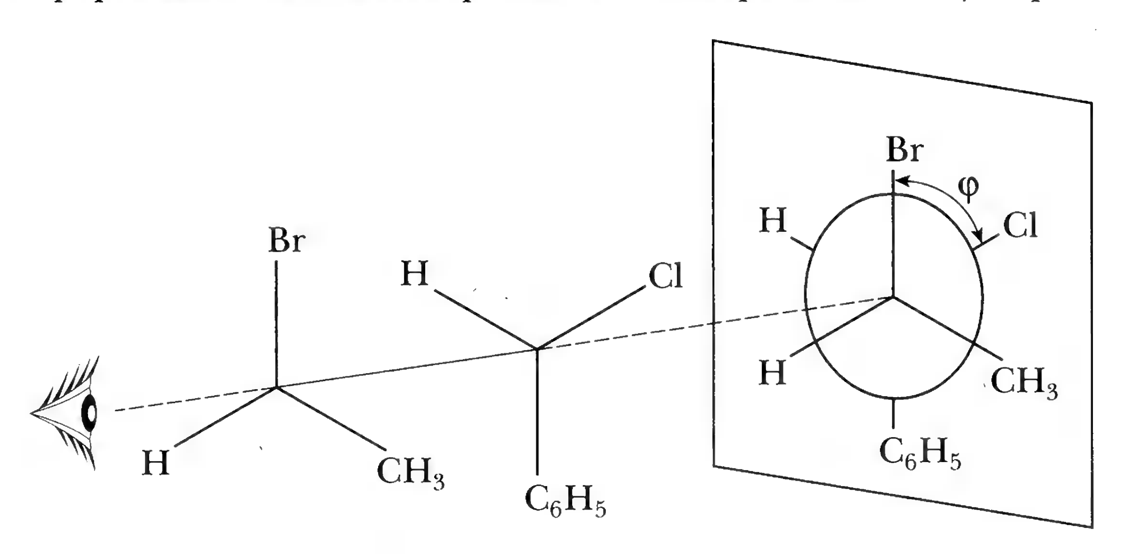


Рис. 15. Построение проекции Ньюмена

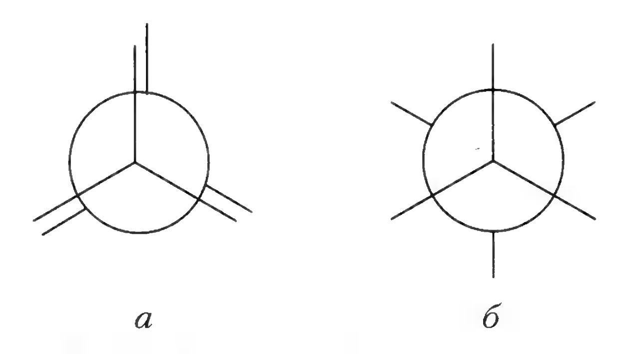


Рис. 16. Проекции Ньюмена:
а – заслонённая конформация;
б – заторможенная конформация

ны под углом 60° по отношению к водородным атомам другого, называют *заторможенной* конформацией (рис. 16, *б*). Бóльшая часть молекул этана существует в виде заторможенной, а не заслонённой конформации.

При переходе из одной конформации молекул в другие не происходит изменений длин связей и валентных углов, т. е. не совершается действий, требующих значительных затрат энергии. Поэтому в реальных молекулах вращение вокруг простых связей осуществляется легко; для него достаточно той энергии, которой молекулы обладают при обычной температуре. Конформационные представления составляют часть важного раздела органической химии – *стереохимии* – учении о пространственном строении молекул.

Физические свойства алканов

Молекулы алканов содержат неполярные связи С–С и малополярные связи С–Н. Силы притяжения между молекулами столь слабы, что низшие алканы (метан, этан, пропан, бутан и 2-метилпропан) при обычных условиях – *газы*. Они не имеют цвета и запаха, метан легче воздуха, остальные алканы тяжелее воздуха. Алканы с бóльшим числом углеродных атомов (от 5 до 17) при обычных условиях – бесцветные *жидкости* со своеобразным «бензиновым» запахом, а алканы с числом углеродных атомов более 17 – *твёрдые вещества*.

Температуры кипения и плавления алканов возрастают с ростом молекулярной массы (см. Приложение 3), причём температуры плавления гомологов с чётным числом углеродных атомов выше, чем с нечётным. Межмолекулярные взаимодействия алканов с разветвлённой цепью заметно слабее, поэтому их температуры кипения ниже, чем у неразветвлённых изомеров. (Сравните: температура кипения *н*-бутана составляет –0,5 °С, а изомерного ему 2-метилпропана –10 °С.)

Все алканы – практически неполярные вещества и поэтому *нерастворимы* в воде и других полярных растворителях.

Вместе с тем жидкие алканы сами являются хорошими растворителями для неполярных веществ. Например, в *н*-гексане хорошо растворимы иод, жиры и масла.

Плотность жидких алканов меньше плотности воды.

Основные выводы

1. В молекулах алканов все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации.

2. Длина углерод-углеродной связи в алканах составляет 0,154 нм, а её энергия – 347,0 кДж/моль.
3. Молекулы алканов неразветвлённого строения имеют зигзагообразное строение.
4. Различные пространственные формы молекулы, возникающие в результате вращения атомов или групп атомов вдоль осей одинарных связей, называются конформациями.
5. Среди алканов встречаются газы, жидкости со своеобразным «бензиновым» запахом и твёрдые вещества.

Ключевые понятия. Конформации • Конформеры • Проекции Ньюмена • Заторможенная и заслонённая конформации

Вопросы и задания

◇ **1.** Чем объясняется зигзагообразное строение предельных углеводородов?

❖ **2.** Преобразуйте представленные ниже схемы в структурные формулы соответствующих алканов и дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.

а)

в)

б)

❖ **3.** Сравните длины и энергии связей C—C и C—H. Какая связь прочнее?

❖ **4.** Изомерные углеводороды состава C_5H_{12} имеют следующие температуры кипения: *н*-пентан –130 °C; 2-метилбутан –160 °C; 2,2-диметилпропан –20 °C. Как можно объяснить этот факт? Запишите по два ближайших линейных гомолога для каждого из изомеров и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

❖ **5.** Какой из следующих алканов должен быть в твёрдом состоянии при температуре 298 К: CH_4; C_3H_8; $CH_3(CH_2)_4CH_3$; $CH_3(CH_2)_{21}CH_3$?

◆ **6.** При сгорании 21,5 г некоторого углеводорода (плотность его паров по воздуху составляет 2,966) образовалось 33,6 л (н. у.) углекислого газа и 31,5 г паров воды. Выведите молекулярную формулу углеводорода. Составьте структурные формулы трёх его изомеров и дайте им названия.

§11. Химические свойства алканов

Взаимосвязь строения и химических свойств

Все химические связи в молекулах алканов полностью насыщены, следовательно, для них невозможны реакции присоединения, а происходят лишь реакции *замещения* или *отщепления*. В молекулах алканов содержатся только σ-связи, прочность которых достаточно высока. Эти связи разрываются в жёстких условиях (при высоких температурах или при освещении). Поэтому алканы называют также *парафинами* (от лат. *parum affinis* – «малое сродство»). Чаще всего в реакциях с их участием происходит гомолитический разрыв ковалентной связи с промежуточным образованием свободных радикалов. Таким образом, для алканов наиболее характерно свободнорадикальное замещение (S_R).

Важнейшими реакциями алканов являются реакции горения, галогенирования, нитрования, дегидрирования, крекинга и изомеризации.

Рассмотрим их подробнее.

Химические свойства

Горение алканов. Алканы горят на воздухе и в кислороде некоптящим пламенем с выделением большого количества теплоты, что существенно при их идентификации в сравнении с непредельными и ароматическими углеводородами, в молекулах которых массовая доля углерода больше. Смесь метана с кислородом (в объёмном соотношении 1 : 2) или воздухом при поджигании может взрываться.

В результате *полного горения* алканов образуются оксид углерода (IV) CO_2 и вода. При недостатке кислорода получаются оксид углерода (II) CO и сажа. В результате процессов горения выделяется большое количество тепла, что позволяет использовать алканы как топливо.

С ростом углеродной цепи склонность алканов к неполному горению увеличивается:

$$C_3H_8 + 5O_2 \xrightarrow{t} 3CO_2 + 4H_2O \qquad \text{(полное горение)}$$

$$C_3H_8 + 3{,}5O_2 \xrightarrow{t} 3CO + 4H_2O \qquad \text{(неполное горение)}$$

$$C_3H_8 + 2O_2 \xrightarrow{t} 3C + 4H_2O \qquad \text{(неполное горение)}$$

При сильном нагревании без доступа воздуха происходит полное разложение алканов на простые вещества *(полный пиролиз)*. Уравнение реакции этого процесса следующее:

$$CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} C + 2H_2\uparrow$$

Пиролиз – разложение вещества при высокой температуре (без доступа воздуха).

Кроме полного пиролиза возможен и неполный. Например, *неполный пиролиз* метана является основным промышленным методом получения ацетилена:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

Галогенирование алканов. Одной из важнейших реакций алканов является *галогенирование.*

***Галогенирование* — это реакция, в результате которой происходит замещение атомов водорода в молекулах алканов атомами галогенов.**

Практическое значение имеют только *хлорирование* и *бромирование.*

Хлорирование предельных углеводородов обычно проводят при освещении, бромирование – при освещении и нагревании. Уравнение реакции выглядит следующим образом:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} + HCl$$

Фторирование алканов происходит чрезвычайно интенсивно, даже при низких температурах, с выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция) и разрушением углеродной цепи:

$$C_3H_8 + 10F_2 \rightarrow 3CF_4 + 8HF$$

Иодирование алканов, наоборот, – эндотермическая реакция и практически не осуществима.

Наряду с монозамещённым продуктом (хлорметаном) образуются и продукты с более высокой степенью замещённости: ди-, три- и тетрахлорметан:

$$CH_4 \xrightarrow[-\ HCl]{Cl_2,\ h\nu} \underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-\ HCl]{Cl_2,\ h\nu} \underset{\text{дихлорметан}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-\ HCl]{Cl_2,\ h\nu} \underset{\text{трихлорметан}}{CHCl_3} \xrightarrow[-\ HCl]{Cl_2,\ h\nu} \underset{\text{тетрахлорметан}}{CCl_4}$$

Механизм реакции галогенирования. Галогенирование алканов идёт по *свободнорадикальному механизму.*

Напомним, что реакции ***свободнорадикального замещения*** принято обозначать S_R (*S* – от англ. *substitution* – «замещение», *R* – «радикальное»).

Любая радикальная реакция включает три стадии: начало цепи, рост (или развитие) цепи, обрыв цепи.

1. *Начало цепи.* Свет инициирует гомолитическое расщепление молекулы хлора: ковалентная неполярная связь между атомами хлора разрывается и образуются частицы с неспаренным электроном – свободные атомы хлора. Они обладают свойствами радикала – избыточной энергией:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\,\vdots\,\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \xrightarrow{h\nu} :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:$$

молекула свободные радикалы

При этом может возникнуть вопрос: почему гомолитическому расщеплению в первую очередь подвергается молекула хлора, а не метана? Причина такой избирательности заключается в различии в энергии связей С–Н и Cl–Cl. Они равны соответственно: 435 и 242 кДж/моль, поэтому связь Cl–Cl и разрывается легче.

2. *Рост, или развитие, цепи.* Радикалы хлора, обладая избытком энергии, взаимодействуют с нейтральными молекулами метана с образованием новых радикалов ($CH_3^{\bullet}$), которые далее атакуют не распавшиеся на предыдущем этапе молекулы хлора с образованием первого продукта замещения (хлорметана) и новых радикалов хлора. Уравнения этих процессов следующие:

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

метильный радикал

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

хлорметан радикал хлора

3. *Обрыв цепи.* На этой стадии происходит исчезновение свободных радикалов из реакционной смеси и таким образом – прекращение реакции. Это возможно при столкновении радикалов со стенками сосуда, а также при соединении двух радикалов (димеризация радикалов):

$$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl$$

хлорметан

Возможны и другие пути исчезновения радикалов: реакция *радикального диспропорционирования*, которая имеет место при высокотемпературном крекинге (разложении) алканов, горении топлива. Уравнение этой реакции:

$$CH_3CH_2^{\bullet} + CH_3CH_2^{\bullet} \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2$$

этан этилен

Введение специальных веществ – ***ингибиторов*** (от лат. *inhebere* – «сдерживать», останавливать») – в количествах 0,01–0,001 % также тормозит радикальные процессы. В качестве таких *«ловушек»* для радикалов могут использоваться гидрохинон, иод, оксид азота (II), трифенилметан и т. д.

В изучении цепных реакций значительный вклад внесли академик Н.Н. Семёнов и английский химик Сирил Хиншельвуд. В 1956 г. они были удостоены Нобелевской премии по химии за исследования в области механизма химических реакций.

Бромирование в отличие от хлорирования происходит медленнее и, значит, селективнее. Рассмотрим этот процесс на примере бромирования 2-метилбутана:

$$\underset{\text{2-метилбутан}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3} \xrightarrow[-\,HBr]{Br_2,\ h\nu} \underset{\text{2-бром-2-метилбутан}}{CH_3-\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3}$$

Основной монозамещённый продукт (90 %) – 2-бром-2-метилбутан, т. е. замещение происходит в первую очередь при третичном атоме углерода. Почему? Это объясняется тем, что третичные радикалы, образующиеся в ходе галогенирования алканов, стабильнее вторичных, а те, в свою очередь, стабильнее первичных.

Хлорирование алканов происходит менее избирательно, так как хлор является более активным галогеном и скорость реакции хлорирования довольно высока. Энергия связи С–Н для третичного атома углерода наименьшая.

Нитрование алканов. Не менее важной для алканов является реакция нитрования.

***Нитрование* – это реакция, с помощью которой осуществляется введение в молекулу органического соединения нитрогруппы $-NO_2$.**

В качестве нитрующего агента часто используется разбавленная азотная кислота HNO_3.

В общем виде нитрование алканов идёт по схеме:

$$R-\boxed{H + HO}-NO_2 \xrightarrow{t} R-NO_2 + H_2O$$
$$(HNO_3)$$

Впервые нитрование алканов было изучено в 1888–1893 гг. химиком М.И. Коноваловым. По образному выражению самого Коновалова, ему удалось оживить «химических мертвецов», заставив реагировать неактивные в химическом отношении парафины. Алканы нитруются разбавленной азотной кислотой при высоких температурах.

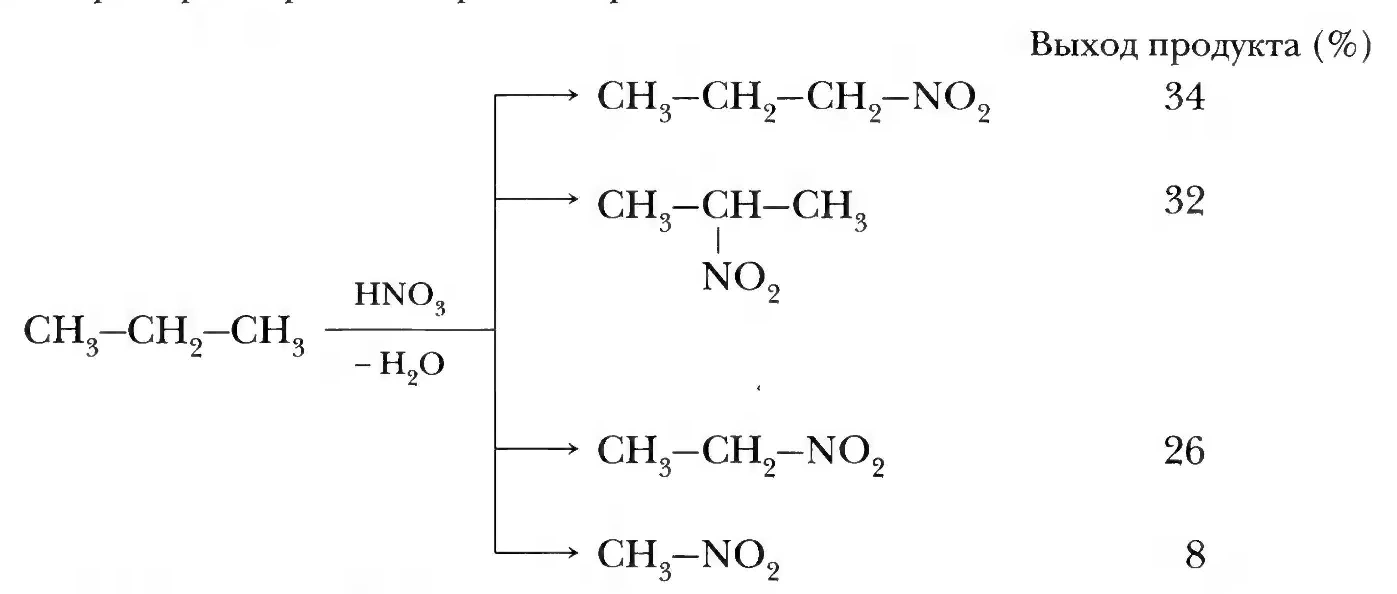
Реакция идёт по механизму свободнорадикального замещения, также как и галогенирование алканов.

Реакция Коновалова – нитрование жидких алканов (начиная с пентана C_5H_{12}). Жидкие алканы запаивают в ампулы вместе с нитрующим реагентом – 25%-м раствором азотной кислоты и нагревают (140–150 °С).

В реакцию вступают практически все алканы, но скорость реакции и выход нитросоединений невелики. В промышленности широкое применение нашло парофазное

нитрование. Его осуществляют парами азотной кислоты при 250–500 °С. Реакция сопровождается *крекингом* (от англ. *crack* – «расщеплять») – высокотемпературным расщеплением углеродных связей.

Например, нитрование пропана происходит по схеме:



Дегидрирование алканов. Эта реакция имеет большое практическое значение. В результате дегидрирования алканов образуются алкены, которые находят широкое применение в органическом синтезе.

***Дегидрирование* – процесс отщепления водорода.**

Реакция осуществляется при нагревании с использованием катализаторов: Cr_2O_3; Cr_2O_3/Al_2O_3 и др.

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3–CH_2–CH_2–CH_3} \xrightarrow[-H_2]{t,\ \text{кат.}} \begin{cases} \underset{\text{бутен-1}}{CH_2{=}CH–CH_2–CH_3} \\ \underset{\text{бутен-2}}{CH_3–CH{=}CH–CH_3} \end{cases}$$

Крекинг алканов. При нагревании без доступа воздуха происходит крекинг – разрушение углеродной цепи алкана. Продуктами этой реакции являются *алканы* и *алкены*. Рассмотрим крекинг декана:

$$\underset{\text{декан}}{C_{10}H_{22}} \xrightarrow{t} C_5H_{10} + C_5H_{12}$$

Существует несколько способов проведения крекинга.

Термический – осуществляется при температуре 700–650 °С, *каталитический* – при 450 °С с применением в качестве катализаторов оксидов алюминия, хрома, кремния. При термическом и каталитическом крекинге образуются алканы и алкены. Продуктами термического крекинга являются

низкомолекулярные алканы линейного строения, а каталитического — разветвлённого.

Изомеризация алканов. Продукты этой реакции, так же как и продукты дегидрирования, применяются в органическом синтезе.

***Изомеризация* — это превращение алканов нормального строения в изомерные им алканы с разветвлённой углеродной цепью.**

Процесс осуществляется под действием катализатора хлорида алюминия $AlCl_3$.

Приведём уравнение реакции изомеризации *н*-бутана:

$$\underset{\text{н-бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightleftharpoons{AlCl_3,\ t} \underset{\substack{\text{изобутан} \\ \text{(2-метилпропан)}}}{CH_3{-}\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}{-}CH_3}$$

Эта реакция обратимая. В данной равновесной реакционной смеси 60 % 2-метилпропана и 40 % *н*-бутана.

Николай Николаевич Семёнов. Закончил физико-математический факультет Санкт-Петербургского университета, ученик известнейшего физика А.Ф. Иоффе.

С 1928 г. — профессор Ленинградского физико-технического института; первый директор Института химической физики Академии наук СССР.

В 1934 г. опубликовал монографию «Химическая кинетика и цепные реакции», в которой доказал, что многие химические реакции, включая реакцию полимеризации, осуществляются по механизму цепной или разветвлённой цепной реакции.

В 1956 г. Н.Н. Семёнову совместно с профессором С. Хиншелвудом была присуждена Нобелевская премия по химии за исследования в области механизма химических реакций. Обладатель почётных степеней ряда европейских университетов.



Николай Николаевич Семёнов (1896–1986)

Михаил Иванович Коновалов. Научные исследования начал под руководством профессора В.В. Марковникова. В 1888 г. открыл способность насыщенных углеводородов замещать водород на нитрогруппу под действием разбавленной 13%-й азотной кислоты при нормальном или повышенном давлении в интервале температур 90–140 °С. Реакция нитрования алканов получила название реакции Коновалова и нашла широкое применение в промышленном органическом синтезе.



Михаил Иванович Коновалов (1858–1906)

Основные выводы

1. Важнейшие реакции алканов – горение, пиролиз, галогенирование, нитрование, дегидрирование, крекинг и изомеризация.
2. Пиролиз – разложение вещества при высокой температуре без доступа воздуха.
3. Для алканов характерны реакции свободнорадикального замещения (S_R).

Ключевые понятия. Пиролиз • Галогенирование • Нитрование • Дегидрирование • Крекинг • Свободнорадикальное замещение • Ингибиторы

Именные реакции. Реакция Коновалова

Вопросы и задания

◇ **1.** Как строение алканов определяет их химические свойства? Дайте аргументированный ответ.

◇ **2.** Почему алканы горят некоптящим пламенем?

◇ **3.** Напишите уравнения реакций полного горения: а) бутана; б) 2-метилпентана.

❖ **4.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно охарактеризовать химические свойства 2-метилпропана.

❖ **5.** При полном сгорании углеводорода массой 11 г образовалось 16,8 л (н. у.) углекислого газа и 18 г воды. Плотность паров этого углеводорода по воздуху составляет 1,517. Выведите формулу углеводорода.

❖ **6.** В результате хлорирования углеводорода было получено вещество, в котором массовая доля углерода составляет 10,04 %, водорода – 0,84 %, хлора – 89,12 %. Выведите формулу галогенопроизводного углеводорода и напишите уравнение реакции, в ходе которой его можно получить.

❖ **7.** Поясните смысл следующих терминов: «парафины», «ингибитор», «крекинг», «пиролиз».

❖ **8.** Какой из двух изомерных предельных углеводородов будет бромироваться быстрее: пентан или изопентан (2-метилбутан)? Свой ответ аргументируйте.

◆ **9.** Во сколько раз плотность метана при нормальных условиях меньше, чем плотность смеси равных массовых частей азота и хлороводорода при температуре 100 °С и давлении 2 атм?

◆ **10.** Энергии связей $C_{трет.}$—H, $C_{вторичн.}$—H и $C_{первичн.}$—H равны соответственно 376 кДж/моль, 390 кДж/моль, 415 кДж/моль. Почему связь третичного углеродного атома с атомом водорода наименее прочная? Какой продукт образуется в наибольшем количестве, а какой – в наименьшем при радикальном бромировании 2-метилбутана?

◆ **11.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ:

бутан → 2-метилпропан → 2-бром-2-метилпропан.

◆ **12.** Под действием электрических разрядов метан превращается в ацетилен C_2H_2. Уменьшится или увеличится при этом объём газообразных веществ и во сколько раз?

§12. Получение и применение алканов. Синтезы на основе метана

Получение алканов

В промышленности алканы добывают из природных источников: газообразные — из природного и сопутствующих нефтяных газов, жидкие и твёрдые — из нефти.

Рассмотрим основные способы получения алканов.

1. Получение алканов из синтез-газа. В отсутствие природных источников углеводородов их можно получить из синтез-газа с применением никелевых катализаторов *(реакция Фишера — Тропша)*. Приведём уравнение этой реакции в общем виде:

$$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

2. Синтез алканов из алкилгалогенидов. Этот синтез осуществляется взаимодействием алкилгалогенидов с металлическим натрием *(реакция Вюрца)*. Схему этой реакции можно записать следующим образом:

$$2R{-}Hal + 2Na \rightarrow R{-}R + 2NaHal$$

(R — углеводородный радикал, Hal — галоген).

Пользуясь этой схемой, запишем уравнение реакции синтеза 2,5-диметилгексана:

$$\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH_3{-}CH{-}CH_2Br} \xrightarrow[-2NaBr]{+2Na} CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CH_3$$

В процессе реакции Вюрца происходит *наращивание углеродной цепи*. Реакции, в ходе которых увеличивается число углеродных атомов в цепи, называются ***конструктивными***. Эта реакция находит ограниченное применение, поскольку таким путём можно получать только симметричные алканы.

Если в реакцию вступает смесь галогенопроизводных алканов, то образуется смесь соответствующих алканов:

$$RX + 2Na + R'X \xrightarrow[-2NaX]{} R{-}R' + R{-}R + R'{-}R'$$

Например, при взаимодействии метил- и этилиодидов с натрием наряду с пропаном образуются этан и бутан:

$$CH_3I + CH_3CH_2I \xrightarrow[-NaI]{Na} \begin{cases} CH_3{-}CH_3\ (R{-}R) \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_3\ (R{-}R') \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3\ (R'{-}R') \end{cases}$$

3. Декарбоксилирование карбоновых кислот. Эта реакция заключается в отщеплении CO_2 от молекул карбоновых кислот. Строение и свойства этих кислот мы рассмотрим позднее. Для осуществления декарбоксилирования проводится щелочное плавление соли карбоновой кислоты. Продуктом реакции является алкан с меньшим числом углеродных атомов в цепи:

$$\underset{\text{пропионовая кислота}}{CH_3{-}CH_2COOH} \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} \underset{\text{соль пропионовой кислоты}}{CH_3{-}CH_2{-}COONa} \xrightarrow[-Na_2CO_3]{+NaOH\ (\text{сплав.})} \underset{\text{этан}}{CH_3{-}CH_3}$$

В ходе этой реакции сокращается число углеродных атомов в цепи. Такие реакции называются ***деструктивными***.

4. Электролиз солей карбоновых кислот *(реакция Кольбе)*.

$$CH_3COONa + 2H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_3 + CO_2\uparrow + NaOH + H_2\uparrow$$

Убедимся на опыте в возможности получения метана из солей карбоновых кислот и изучим его свойства.

Получение метана. В пробирку, закреплённую в штативе, поместим ацетат натрия и натронную известь в объёмном отношении 1 : 3. Избыток извести необходим для того, чтобы ацетат натрия прореагировал по возможности полностью. Пробирку нагреваем над пламенем спиртовки, для этого вначале прогреваем всю пробирку, а затем более интенсивно ту часть, где находится смесь. Выделяющийся метан собираем в реакционный сосуд способом вытеснения воды. Вынимаем сосуд из воды и, не переворачивая его, поджигаем смесь. Метан горит почти бесцветным пламенем (рис. 17). При его горении образуются углекислый газ и вода.

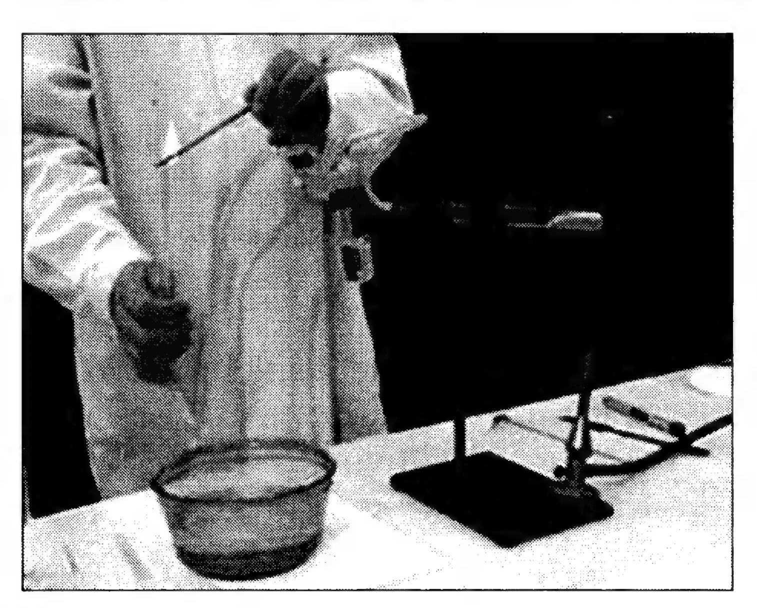


Рис. 17. Получение метана в лаборатории

Взрыв смеси метана с воздухом. Собираем метан в полипропиленовый цилиндр на 250 мл (цилиндр заполняем метаном на $^1/_{10}$ часть, оставшийся объём заполняем воздухом). Держа цилиндр немного наклонно вниз, поджигаем смесь лучиной. Происходит взрыв.

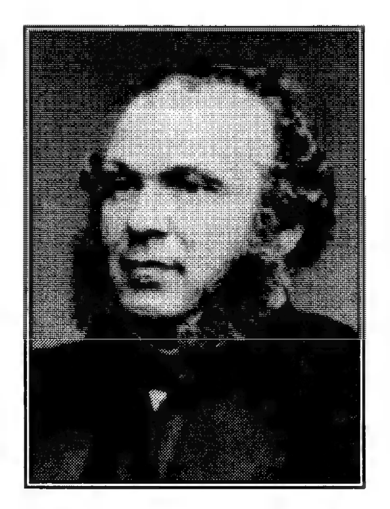
5. Гидрирование непредельных углеводородов. Эта реакция осуществима в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd):

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{этан}}{CH_3{-}CH_3}$$

6. Карбидный способ. Метан можно получить в результате гидролиза карбида алюминия:

$$Al_4C_3 + 12HOH \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4\uparrow$$

Шарль Адольф Вюрц – французский химик-органик и педагог, профессор Парижского университета; президент Парижской академии наук.



Шарль Адольф Вюрц (1817–1884)

Вюрц – один из основателей синтетического направления в органической химии; впервые синтезировал метиламин и этиламин; открыл новый метод синтеза углеводородов действием металлического натрия на галогенопроизводные углеводородов (*реакция Вюрца*); синтезировал этиленгликоль и его гомологи – пропиленгликоль и бутиленгликоль.

Именем учёного назван минерал *вюрцит*, круглодонная колба с отводом (*колба Вюрца*, рис. 18), которая широко применяется в качестве сосуда-реактора в лабораториях.

Применение алканов

Высокая теплота сгорания углеводородов обусловливает применение их в качестве топлива. Метан в составе природного газа используется в быту и на производстве.

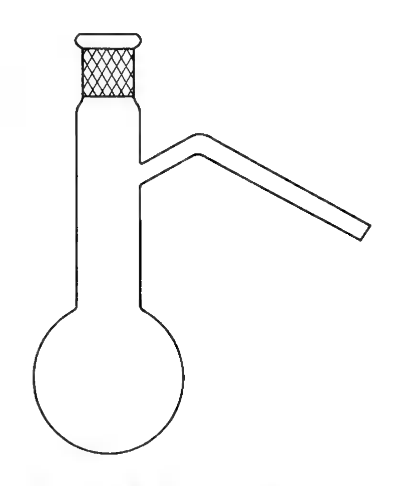


Рис. 18. Колба Вюрца

Реакции горения и разложения метана лежат в основе промышленного производства сажи, которая требуется при изготовлении типографской краски и резиновых изделий из каучука.

Метан – основной источник получения водорода в промышленности для синтеза аммиака и ряда органических соединений. Наиболее распространённый способ получения водорода из метана – взаимодейст-

вие его с водяным паром. Реакцию проводят в трубчатых печах при температуре около 400 °C, давлении 2–3 МПа, в присутствии алюмоникелевого катализатора:

$$CH_4 + H_2O \overset{\text{кат.}}{\rightleftarrows} 3H_2 + CO$$

Образующийся *синтез-газ* используется при получении синтетического бензина и метанола. Если же для последующих процессов нужен чистый водород (например, для синтеза аммиака), оксид углерода (II) окисляют водяным паром, используя различные катализаторы:

$$CO + H_2O \overset{\text{кат.}}{\rightleftarrows} CO_2 + H_2$$

Реакцией хлорирования получают хлорпроизводные (хлорзамещённые) метана.

Хлорметан CH_3Cl – газ. Как вещество, легко переходящее в жидкое состояние и поглощающее большое количество теплоты при последующем испарении, он применяется в качестве хладагента в холодильных установках.

Дихлорметан CH_2Cl_2, ***трихлорметан (хлороформ)*** $CHCl_3$ и ***тетрахлорметан*** CCl_4 – жидкости; используются в качестве растворителей. Тетрахлорметан применяется при тушении огня (особенно в тех случаях, когда нельзя использовать воду), так как тяжёлые негорючие пары этого вещества, образующиеся при испарении жидкости, быстро изолируют горящий предмет от кислорода воздуха.

Хлороформ – сильное наркотическое средство. Впервые его в этом качестве испытал английский врач Джеймс Симпсон в 1847 г. Позже он применил его, чтобы облегчить королеве Виктории рождение ребёнка.

Неполным пиролизом метана получают *ацетилен*, необходимый для синтеза многих органических веществ:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} \underset{\text{ацетилен}}{HC{\equiv}CH} + 3H_2$$

При сжигании метана при 1000 °C в условиях недостатка кислорода образуются сажа и водород.

Синтезы на основе метана

Основные направления использования метана представлены на схеме (рис. 19).

Пропан и бутан применяются в виде «сжиженного газа». Жидкие углеводороды используются как горючее для двигателей внутреннего сгорания в автомашинах, самолётах и др. Изомеризацией алканов получают углеводороды разветвлённого строения. Они используются в производстве каучуков и высококачественных сортов бензина. Высшие углеводороды служат исходными веществами для получения синтетических моющих средств.

Синтезы на основе метана

Рис. 19. Синтезы на основе метана

Основные выводы

1. Алканы находятся в природе в свободном состоянии. Основными природными источниками алканов являются нефть и природный газ.
2. Алканы можно получить из алкилгалогенидов с помощью реакции Вюрца, декарбоксилированием карбоновых кислот, электролизом солей карбоновых кислот и в реакциях каталитического гидрирования алкенов и алкинов.

Ключевые понятия. Конструктивные реакции • Деструктивные реакции • Декарбоксилирование

Именные реакции. Реакция Вюрца • Реакция Кольбе • Реакция Фишера — Тропша

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить: а) бутан; б) 2,5-диметилгексан.

◇ **2.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочки превращений веществ:
а) метан → хлорметан → этан → хлорэтан → бутан → 2-метилпропан;
б) карбид алюминия → метан → бромметан → этан → этен;
в) уксусная кислота → ацетат натрия → метан → нитрометан.

❖ **3.** Установите строение углеводорода C_8H_{18}, если он может быть получен в качестве единственного продукта реакции из первичного алкилгалогенида по реакции Вюрца, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение. Обсудите, какая информация, представленная в условии задачи, оказалась для вас наиболее принципиальной.

❖ **4.** Почему радикальное хлорирование пропана не является оптимальным методом получения 2-хлорпропана?

❖ **5.** Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} A \xrightarrow{Na} B \xrightarrow{AlCl_3,\ t} C \xrightarrow{Br_2,\ h\nu} D$$

Назовите вещества A, B, C, D.

❖ **6.** Какую структуру может иметь изомер нонана, если при его бромировании получаются два третичных монобромида, а при хлорировании — пять монохлоридов?

❖ **7.** При бромировании пропана образуются два монозамещённых продукта в соотношении 50:1. Дайте объяснение этому экспериментальному факту и напишите уравнение реакции бромирования пропана.

❖ **8.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить схемы превращений веществ:
а) карбид алюминия → 2,2-дихлорбутан; б) метан → бутен-2.

◆ **9.** Используя материал § 12, составьте схему применения метана в промышленности.

◆ **10.** Какими способами можно получить метан, содержащий изотоп углерода ^{13}C, из меченого карбида кальция? (Потери ^{13}C должны быть минимальными.)

◆ **11.** Органическое вещество массой 14,4 г сожгли в избытке кислорода. Образовавшуюся смесь продуктов реакции пропустили сначала через хлоркальциевую трубку, заполненную оксидом фосфора(V). Её масса увеличилась на 21,6 г. Затем смесь пропустили через трубку, заполненную оксидом кальция. Масса смеси возросла на 44 г. Плотность по воздуху исходного органического вещества составляет 2,483. Определите молекулярную формулу исходного вещества и составьте формулы всех его структурных изомеров.

Глава 3

Непредельные углеводороды и циклоалканы

Непредельные углеводороды содержат в молекулах кратные углерод-углеродные связи: двойные C=C или тройные C≡C. Термин «непредельные» (ненасыщенные) объясняется способностью этих соединений вступать в реакции присоединения с разрывом кратных связей, превращаясь при этом в предельные (насыщенные) углеводороды или их производные.

§ 13. Алкены: гомологический ряд, номенклатура, изомерия и строение молекул

Простейшими непредельными углеводородами являются соединения с одной двойной связью — алкены.

Алкены **— непредельные углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых содержится одна двойная связь. Общая формула гомологического ряда алкенов** C_nH_{2n}**.**

Первый представитель этого класса углеводородов — *этилен* $CH_2{=}CH_2$. Этилен открывает гомологический ряд алкенов.

Подобно алканам, в ряду алкенов ближайшие гомологи отличаются по составу друг от друга на гомологическую разность CH_2. Ниже приведены названия и структурные формулы некоторых углеводородов гомологического ряда этилена:

этен $CH_2{=}CH_2$
пропен $CH_2{=}CH{-}CH_3$
бутен-1 $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$
пентен-1 $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
и т. д.

Номенклатура алкенов

Названия алкенов образуются из соответствующих названий алканов с заменой суффикса **-ан** на **-ен** и указанием положения двойной связи в цепи с помощью локанта, записываемого через дефис после основы названия.

Выбирая длинную цепь (а ведь это — главное требование, которое надо выполнить при составлении названия по номенклатуре ИЮПАК), помните,

что она должна включать в себя двойную связь, которая и определит порядок нумерации углеродной цепи. Нумерация цепи начинается с того конца, ближе к которому расположена двойная связь: углеродному атому при двойной связи присваивается наименьший из возможных номеров. Положение и названия заместителей указываются как обычно, перед основой названия.

Например:

$$\overset{1}{C}H_3{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_3{-}\overset{4}{C}H_3$$

бутен-1

$$\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{4}{C}H}{-}\overset{5}{C}H_3$$

4-метилпентен-2

Если кратная связь равноудалена от концов углеродной цепи, нумерацию ведут от атома углерода, к которому ближе расположен заместитель.

Состав непредельных радикалов, получаемых при отщеплении одного атома водорода от молекулы, можно выразить общей формулой C_nH_{2n-1}.

Для простейших из них, образованных молекулами этилена и пропена, часто используют тривиальные названия: винил ($CH_2{=}CH{-}$) и аллил ($CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$).

Изомерия алкенов

Для алкенов характерны два типа изомерии: *структурная* и *пространственная*. Рассмотрим виды структурной изомерии.

1. *Изомерия углеродного скелета.*

$$C_5H_{10}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

пентен-1

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CH_2{-}CH_3$$

2-метилбутен-1

2. *Изомерия положения двойной связи.*

$$C_4H_8$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

бутен-1

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

бутен-2

3. *Межклассовая изомерия, или метамерия* (алкены изомерны циклоалканам).

C_5H_{10}

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ — пентен-1

циклопентан

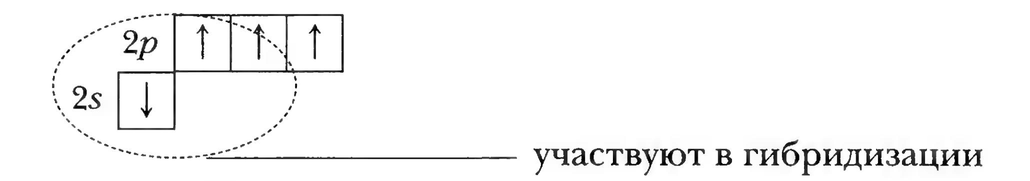
Пространственную изомерию мы рассмотрим, познакомившись со строением молекул алкенов.

Строение молекул алкенов

Каждый из атомов углерода в молекуле этилена образует три σ-связи: две с атомами водорода и одну с соседним атомом углерода, а между атомами углерода есть ещё одна связь — ***π-связь***. Схема расположения связей выглядит так:

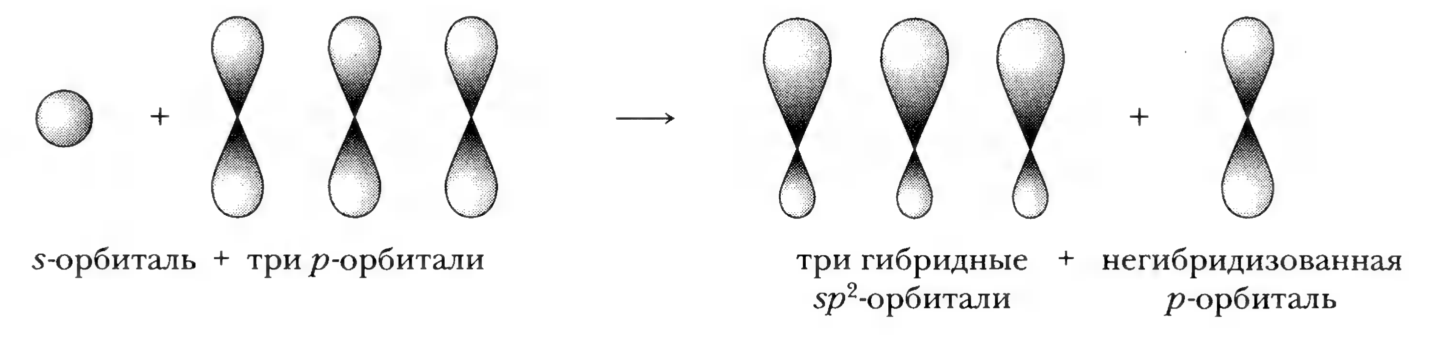
$$\overset{\sigma}{H}\!\!\searrow\;\; C\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}C \;\;\swarrow\!\!\overset{\sigma}{H}$$
$$\underset{\sigma}{H}\!\!\nearrow\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\nwarrow\!\!\underset{\sigma}{H}$$

Для образования σ-связей каждому углеродному атому требуется три гибридные орбитали. В гибридизации участвуют одна *s*-орбиталь и две *p*-орбитали углеродного атома, находящегося в возбуждённом состоянии:



Следовательно, атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии ***sp²-гибридизации***. У каждого углеродного атома остаётся одна *p*-орбиталь, которая участвует в образовании нового типа связи — π-связи.

Условный процесс sp^2-гибридизации атомных орбиталей углеродного атома можно иллюстрировать схемой:



Три гибридные орбитали находятся в одной плоскости. Перпендикулярно к ней ориентируются не затронутые гибридизацией *p*-орбитали. Взаимное перекрывание *p*-орбиталей приводит к образованию π-связи.

Электронное строение молекулы этилена определяет её пространственное строение. Центры ядер всех шести атомов молекулы этилена расположены в одной плоскости, перпендикулярной плоскости π-связи. Все валентные углы HCH близки к 120°.

Длина двойной связи значительно меньше длины одинарной и составляет 0,134 нм.

На рисунке 20 приведены схемы образования σ- и π-связей в молекуле этилена.

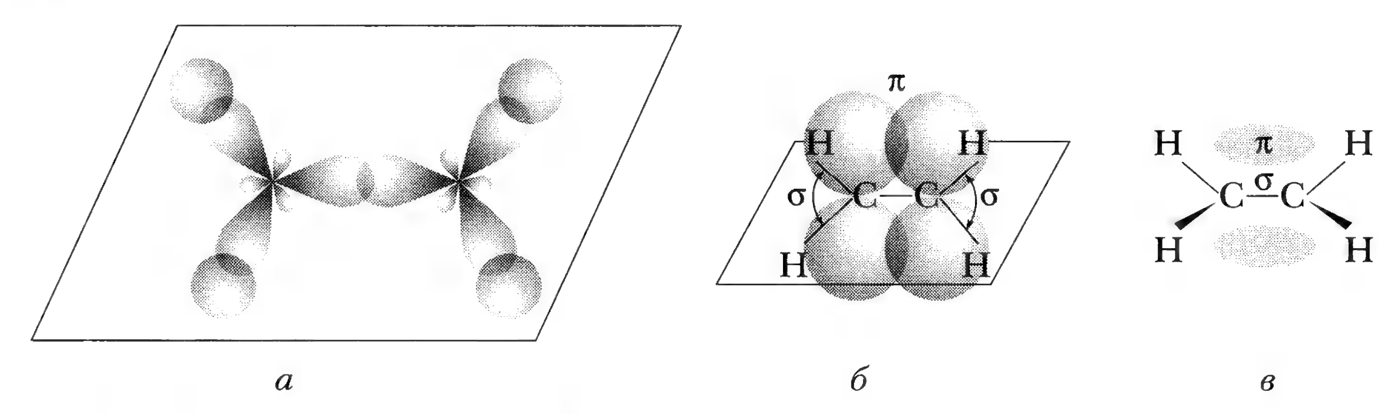


Рис. 20. Схема образования связей в молекуле этилена: *а* – образование σ-связей; *б* – образование π-связей; *в* – распределение π-электронной плотности в молекуле этилена

Соответствующие модели молекулы этилена изображены на рисунке 21.

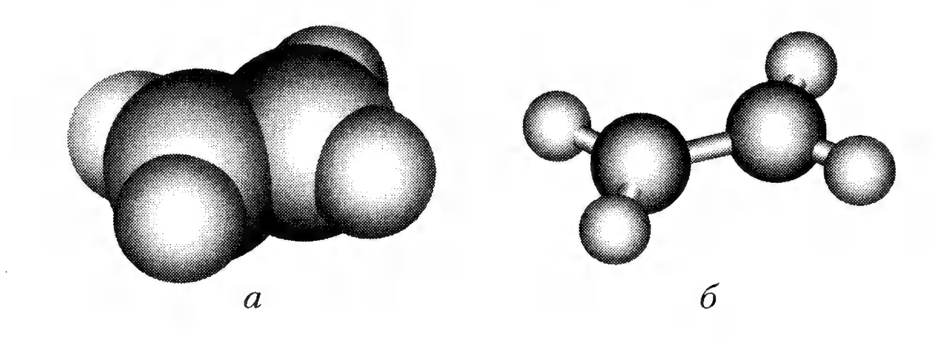


Рис. 21. Модели молекулы этилена: *а* – масштабная; *б* – шаростержневая

Двойная связь представляет собой область повышенной электронной плотности, которая доступна для атаки частиц (заряженных или нейтральных) с дефицитом электронной плотности – *электрофилов*. Таким образом, алкены должны легко вступать в реакции *электрофильного присоединения* (Ad_E) по двойной связи, протекающие по ионному (электрофильному) механизму.

Энергия двойной связи C=C составляет 598 кДж/моль. Это меньше, чем удвоенное значение энергии простой (одинарной) связи (694 кДж/моль), т. е. π-связь менее прочна и легче подвергается разрыву в процессе химических реакций.

Цис-транс-изомерия

В отличие от σ-связи π-связь не имеет *цилиндрической симметрии*. Поворот относительно двойной C=C связи привёл бы к разрыву π-связи.

Таким образом, свободное вращение вокруг двойной связи невозможно. Поэтому положение в пространстве заместителей при углеродных атомах, соединённых двойной связью, жёстко фиксировано.

Следствием этого является наличие у алкенов одного из видов пространственной изомерии – *геометрической*, или ***цис-транс*-изомерии**, отсутствующей в алканах.

Если заместители расположены по одну сторону от двойной связи (например, атомы брома или алкильные группы) – это *цис*-изомер (от лат. *cis* – «с одной стороны»), если по разные стороны – это *транс*-изомер (от лат. *trans* – «через»). Изомеры дибромэтена выглядят таким образом:

H, **Br** >C=C< H, **Br**

цис-изомер

H, **Br** >C=C< **Br**, H

транс-изомер

Цис-транс-изомеры отличаются друг от друга физическими и некоторыми химическими свойствами. *Транс*-изомеры обычно термодинамически более стабильны, поскольку объёмные заместители удалены друг от друга на большее расстояние.

Если в молекуле этилена атомы водорода замещены на три или четыре различных заместителя, то для обозначения конфигурации двойных связей *цис*- и *транс*-изомеров используют *E-, Z-систему*, в основе которой лежит принцип старшинства заместителей. Старшим заместителем является тот, который имеет наибольший атомный номер. Например, бром старше хлора, а хлор, соответственно, старше углерода.

Если с атомами углерода при двойной связи соединены одинаковые атомы, можно ли в этом случае ранжировать их по старшинству?

Можно. Пусть эти одинаковые атомы – атомы углерода. Если один из них соединён, например, с водородом, а другой – с углеродом, последний и будет старшим.

Если старшие заместители каждой пары находятся по одну сторону от двойной связи, то конфигурацию обозначают символом *Z*- (от нем. *zusammen* – «вместе»); если – по разные, соответствующий стереоизомер обозначают символом *E*- (от нем. *entgegen* – «напротив»). *E*-, *Z*-система однозначно указывает на расположение заместителей, что при использовании префиксов *цис*- и *транс*- не всегда возможно.

H_3C, Cl >C=C< H, CH_2CH_3

Z-изомер

H_3C, Cl >C=C< CH_2CH_3, H

E-изомер

Одним из первых примеров геометрической изомерии явились непредельные двухосно́вные карбоновые кислоты – *фумаровая* и *малеиновая*. Их структурные формулы:

HOOC, H >C=C< H, COOH

фумаровая кислота
(*транс*-изомер)

H, HOOC >C=C< H, COOH

малеиновая кислота
(*цис*-изомер)

У *цис*-изомера (в малеиновой кислоте) карбоксильные группы расположены по одну сторону от двойной связи, а у *транс*-изомера (в фумаровой) – по разные.

Температуры кипения *цис*-изомеров обычно выше, чем *транс*-изомеров. С другой стороны, *транс*-изомер более симметричен. Соединения с более высокой симметрией имеют и большие значения температур плавления. Так, температура плавления малеиновой кислоты составляет 135 °C, а фумаровой – существенно выше: 287 °C. *Цис-транс*-изомеры отличаются даже биологической активностью.

Основные выводы

1. Алкены – непредельные углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых содержится одна двойная связь. Общая формула углеводородов ряда алкенов C_nH_{2n}.
2. π-Связь менее прочна, чем σ-связь. Для этилена и других алкенов характерны реакции присоединения, которые происходят по месту разрыва π-связи.
3. Относительно двойной связи C=C отсутствует свободное вращение, что является причиной *цис-транс*-изомерии.
4. *Транс*-изомеры термодинамически более стабильны, чем *цис*-изомеры.

Ключевые понятия. Алкены • π-Связь • sp^2-Гибридизация • Электрофильное присоединение (A_E) • *Цис-транс*-изомерия • *E*-, *Z*-система • Старшинство заместителей

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите молекулярную формулу 2-метилбутена-2 и составьте формулы и названия его изомеров, относящихся к классу алкенов. Какие из них могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров?

❖ **2.** Правильно ли утверждение: «Углеводород состава C_7H_{14} относится к классу алкенов»?

❖ **3.** Назовите алкен, формула которого приведена ниже:

$$\begin{array}{rcccl}
 & CH_2{-}CH_3 & & CH_3 & \\
 & | & & | & \\
CH_3{-}CH{=} & C & {-}CH_2{-}CH_2{-} & C & {-}CH_3 \\
 & & & | & \\
 & & & CH_3 &
\end{array}$$

Напишите формулы двух его ближайших гомологов и дайте им названия.

❖ **4.** Из перечисленных ниже алкенов выберите названия тех, для которых возможна *цис-транс*-изомерия: бутен-2; 2-метилпропен; 3,4-диметилгексен-3; 3-метил-4-этилгексен-3; 3-метил-4-этилгептен-3. Напишите соответствующие структурные формулы.

❖ **5.** Укажите, для каких изомеров состава C_6H_{12} возможно существование только одного монозамещённого хлоропроизводного состава $C_6H_{11}Cl$.

❖ **6.** Какие выводы можно сделать из следующего факта: энергия разрыва двойной связи С=С равна 606 кДж/моль, а простой – 347 кДж/моль? Свои рассуждения подкрепите экспериментальными фактами.

❖ **7.** На основании электронного строения этилена можно сделать вывод, что главными реакциями для алкенов будут реакции электрофильного присоединения. Аргументируйте это заключение.

◆ **8.** Массовая доля углерода в некотором алкене составляет 85,71 %. Этот алкен в 1,5 раза тяжелее азота. Выведите формулу алкена и назовите его.

◆ **9.** Какое из следующих утверждений верно?

1) «*Цис*- и *транс*-изомеры не являются структурными изомерами, так как для них характерна одинаковая последовательность соединения атомов в молекулах»;

2) «*Цис*- и *транс*-изомеры не являются структурными изомерами, так как в их молекулах имеется двойная связь».

§ 14. Физические и химические свойства алкенов. Правило Марковникова

Физические свойства алкенов

При нормальных условиях алкены C_2–C_4 – *газы*, C_5–C_{17} – *жидкости*, остальные – *твёрдые вещества*. Они имеют более низкие температуры плавления и кипения, чем соответствующие алканы; алкены с нормальной цепью кипят при более высокой температуре, чем их изомеры с разветвлённой цепью. В гомологическом ряду температуры кипения алкенов закономерно возрастают. Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения. *Цис*-изомеры кипят обычно при более высокой температуре, чем *транс*-изомеры. При этом *транс*-изомеры имеют более высокие температуры плавления.

Растворимость алкенов в воде мала, но выше, чем алканов. Алкены хорошо растворимы в неполярных растворителях (хлороформе, четырёххлористом углероде, бензоле и др.).

Плотности большинства алкенов находятся в интервале 0,6–0,7 г/см^3, но при этом они превышают соответствующие значения для алканов.

Некоторые физические свойства алкенов приведены в таблице 6.

Простейшее и наиболее известное соединение ряда алкенов – *этилен*.

Этилен – бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, легче воздуха, мало растворим в воде, растворим в спирте и диэтиловом эфире.

Таблица 6. Физические свойства некоторых алкенов

Название алкена	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность, г/см^3
Этилен	–169,2	–103,8	0,570 (при $t_{кип.}$)
Пропен	–185,2	–47,7	0,670 (при $t_{кип.}$)
Бутен-1	–185,3	–6,3	0,630 (при $t_{кип.}$)
Цис-бутен-2	–138,9	3,5	0,644 (при –100 °C)
Транс-бутен-2	–105,9	0,9	0,660 (при –10 °C)
2-Метилпропен	–140,8	–6,9	0,6313 (при 20 °C)
Пентен-1	–165,2	30,1	0,641 (при 20 °C)

Этилен является регулятором роста растений. Специальными экспериментами было установлено, что при содержании этилена в воздухе ≈ 0,1 % быстрее дозревают овощи и фрукты: помидоры, виноград, лимоны. Наиболее высока скорость синтеза этилена в стареющих листьях и созревающих плодах. Этилен способствует старению тканей и тем самым ускоряет опадание листьев и плодов. В случае локальных повреждений растение синтезирует так называемый «стрессовый этилен», который способствует отторжению повреждённых тканей. Для ускорения дозревания плодов их помещают в специальные герметично закрытые камеры, заполненные этиленом. Он обладает высокой подвижностью в растительных тканях и оказывает регулирующее воздействие на работу других фитогормонов, усиливая или, напротив, подавляя их физиологическую активность.

Химические свойства алкенов

Химические свойства алкенов существенно отличаются от свойств алканов. Алкены обладают значительно большей реакционной способностью, чем алканы, что определяется наличием в молекулах алкенов π-связи. Если для алканов наиболее типичны процессы радикального замещения (S_R), то алкены склонны к реакциям *присоединения*, *окисления* и *полимеризации*, происходящим за счёт разрыва π-связи. Реакции присоединения к алкенам чаще всего являются реакциями ***электрофильного присоединения***.

Наиболее распространённые реакции присоединения на примере этилена рассмотрены на рисунке 22.

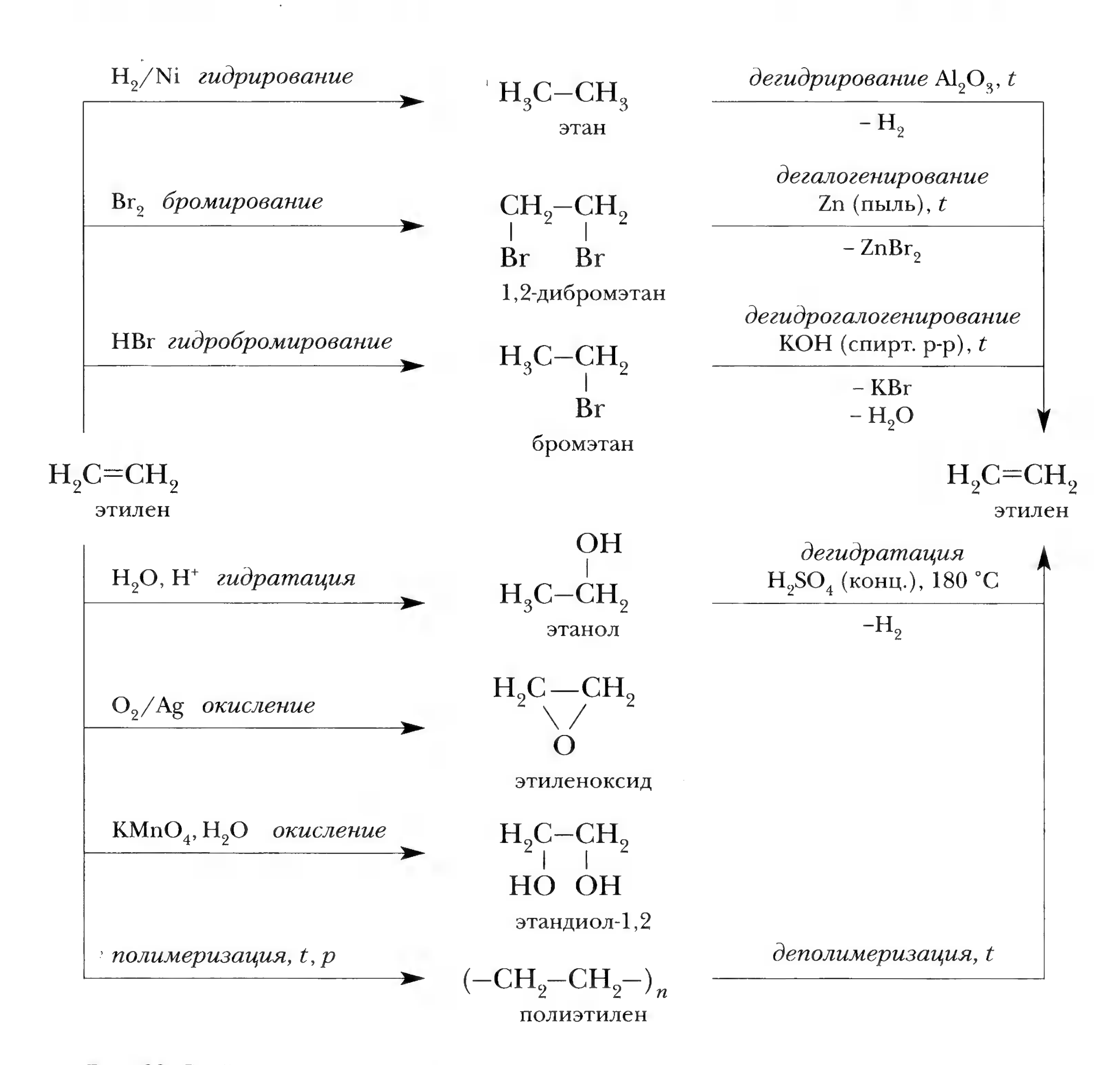


Рис. 22. Свойства и получение этилена

За счёт избыточной π-электронной плотности алкены обладают заметным осно́вным характером: реакция этилена со щёлочью не идёт, а взаимодействие с кислотными реагентами (серной кислотой, галогеноводородами, бромом и т. д.), наоборот, осуществляется довольно легко. В отличие от предельных углеводородов алкены

растворяются в серной кислоте с образованием кислых алкилсульфатов. Эта реакция используется довольно часто при очистке этиленовых углеводородов от алканов и алкилгалогенидов.

Реакции присоединения. Рассмотрим типичные реакции присоединения в ряду алкенов.

1. Гидрирование алкенов. Присоединение водорода называется *гидрированием*, или гидрогенизацией. Реакция идёт в присутствии катализаторов (Pd, Pt, Ni) с образованием алканов:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Pt} CH_3{-}CH_3$$

2. Галогенирование алкенов. Одна из таких реакций – реакция *бромирования.*

Бромирование алкенов является **качественной реакцией** для обнаружения соединений с двойной связью. Она проходит в мягких условиях не только с участием брома, но и с *бромной водой* (водным раствором брома). В результате реакции бромная вода обесцвечивается и образуются дибромпроизводные алканов:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2\ (\text{водн. р-р}) \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтан}}{CH_2Br{-}CH_2Br}$$

Рассмотрим механизм этой реакции.

Молекула галогена (в данном случае брома) атакует двойную связь. Процесс идёт через образование *π-комплекса* алкена с молекулой брома, в котором последняя сильно поляризована и ориентирована по отношению к этилену «электрофильным концом».

Далее π-комплекс преобразуется в *σ-комплекс* (*бромониевый ион*) с отщеплением нуклеофильной частицы Br^-. Вследствие пространственных затруднений ион Br^- атакует бромониевый ион с противоположной стороны относительно уже имеющегося в σ-комплексе объёмного заместителя – атома брома. Схема процесса выглядит так:

$$\underset{\text{этилен}}{H_2C{=}CH_2} + Br_2 \rightleftarrows \underset{\pi\text{-комплекс}}{H_2C{=}CH_2 \cdots Br^{\delta+}{-}Br^{\delta-}} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\sigma\text{-комплекс}}{H_2C{-}CH_2\ (\overset{\oplus}{Br})} + Br^- \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтан}}{H_2C(Br){-}CH_2(Br)}$$

Образуется 1,2-дибромэтан в *трансоидной* конфигурации (атомы брома расположены по разные стороны углеродной цепи).

Если в молекуле алкена присутствуют донорные заместители, реакции с электрофильными реагентами пойдут значительно легче, чем у этилена. Акцепторные заместители при атоме углерода в sp^2-гибридном состоянии, наоборот, будут затруднять эту реакцию.

Так, пропен $CH_3 \rightarrow CH{=}CH_2$ реагирует с бромом в два раза быстрее этилена, а тетраметилэтилен превосходит этилен по скорости бромирования на несколько порядков, так как в его молекуле находятся четыре донорных заместителя:

$$(H_3C)_2C{=}C(CH_3)_2$$

3. Реакции гидрогалогенирования и гидратации алкенов. К реакциям электрофильного присоединения относится и взаимодействие алкенов с галогеноводородами *(гидрогалогенирование)* и водой *(гидратация)*. При гидрогалогенировании образуются моногалогенопроизводные углеводородов, а при гидратации – спирты.

Гидрогалогенирование:

$$H_2C{=}CH_2 + HBr \longrightarrow \underset{\text{бромэтан}}{CH_3{-}CH_2{-}Br}$$

Гидратация:

$$H_2C{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} \underset{\text{этанол}}{CH_3{-}CH_2{-}OH}$$

Хлороводород и бромоводород могут присоединяться к алкенам в газовой фазе, присоединение воды требует кислотного катализатора, в качестве которого используется серная или фосфорная кислота.

Как и при галогенировании, реакция начинается с атаки алкена электрофильной частицей, в данном случае – катионом водорода H^+.

Реакции окисления. По сравнению с предельными углеводородами алкены легко окисляются. Состав образующихся продуктов зависит как от *природы* исходного алкена, так и от *условий* проведения реакции окисления.

1. Окисление алканов водным раствором перманганата калия без нагревания *(реакция Вагнера)*. Русский химик Е.Е. Вагнер установил, что, если этилен окислять 1%-м водным раствором перманганата калия в нейтральной среде при комнатной температуре (без нагревания), образуется двухатомный спирт – *этиленгликоль*. В процессе такого «мягкого» окисления

разрыву подвергается только углерод-углеродная π-связь молекулы алкена, а σ-связь сохраняется. Приведём полное уравнение этой реакции:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H_2 + 2KOH + 2MnO_2\downarrow$$

этиленгликоль

Раствор перманганата калия $KMnO_4$ в этой реакции обесцвечивается, что является признаком **качественной реакции** для обнаружения двойной связи в молекуле.

2. Окисление алканов раствором перманганата калия в кислой среде. Более глубокого окисления алкенов можно добиться воздействием *сильных* окислителей. Например, в результате окисления алкена раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образуются карбоновые кислоты (реакция происходит с разрывом углеродной цепи, т. е. воздействию окислителя подвергаются и σ-связи):

$$\underset{\text{бутен-2}}{5CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{уксусная кислота}}{10CH_3COOH} + 8MnSO_4 +$$

$$+ 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

3. Озонирование алкенов. Реакция озонирования (озонолиз) – обработка алкена озоном с последующим осторожным разложением образовавшегося на промежуточном этапе взрывчатого *озонида* водой в присутствии цинковой пыли – используется при расшифровке структуры неизвестного этиленового углеводорода ***(реакция Гарриеса)***.

Продукты озонолиза – *альдегиды и кетоны*. Напомним, что эти вещества содержат карбонильную группу $>C{=}O$. При озонировании карбонильные атомы кислорода оказываются при тех углеродных атомах, при которых в молекулах исходных алкенов была двойная связь. Приведём схему озонирования алкена в общем виде:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>C{=}C<\!\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix} \xrightarrow{O_3} \left[\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>C\overset{O}{\frown}C<\!\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}\ (\text{цикл } C{-}O{-}C,\ C{-}O{-}O{-}C)\right] \xrightarrow[-Zn(OH)_2,\ -H_2O_2]{Zn,\ H_2O} \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>C{=}O + O{=}C<\!\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$$

4. Окисление алкенов кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора. Кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора алкены окисляются до органических оксидов (*эпоксидов*). Например, из этилена получается этиленоксид. Последний легко присоединяет воду, образуя этиленгликоль:

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{O_2,\ Ag,\ 300\ ^\circ C} \underset{\text{этиленоксид}}{H_2C\underset{O}{-}CH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{этиленгликоль}}{\underset{OH}{H_2C}{-}\underset{OH}{CH_2}}$$

5. Горение алкенов. Наиболее глубокое окисление алкенов происходит в результате их горения:

$$C_2H_4 + 3O_2 \xrightarrow{t} 2CO_2 + 2H_2O$$

Реакция радикального замещения (радикальное галогенирование (S_R)). Наряду с реакцией присоединения галогенов может происходить и *замещение* атома водорода на галоген в молекулах алкенов в газовой фазе по радикальному механизму. Это произойдёт, если галогенирование проводить при облучении или при высоких температурах (450 °C). В этих условиях алкены будут вести себя подобно алканам, т. е. вступать в реакцию радикального замещения. При этом замещению подвергается атом водорода при α-углеродном атоме (расположенном по соседству с двойной связью):

$$\underset{\text{бутен-1}}{CH_2{=}CH{-}\overset{\alpha}{C}H_2{-}CH_3} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{3-хлорбутен-1}}{CH_2{=}CH{-}\underset{Cl}{\overset{\alpha}{C}H}{-}CH_3} + HCl$$

Эту реакцию подробно исследовал русский химик М.Д. Львов. Она называется *реакция Львова.*

Правило Марковникова

Сравним ход реакций гидробромирования бутена-2 и пропена:

$$\underset{\text{бутен-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{2-бромбутан}}{CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_2{-}CH_3}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{HBr} \underset{\text{2-бромпропан}}{CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_3}$$

Бутен-2 является симметричным алкеном, оба углеродных атома относительно двойной связи совершенно равноценны. В результате первой реакции образуется один продукт реакции – 2-бромбутан.

Пропен – ***несимметричный алкен***. Один углеродный атом при двойной связи более *гидрогенизирован*, т. е. содержит большее число атомов водорода. Экспериментально обнаружено, что преобладающим продуктом является 2-бромпропан, его выход составляет 90 % от теоретически возможного.

Точно так же в результате гидратации пропена преобладающим продуктом будет спирт пропанол-2, а не пропанол-1:

$$CH_3\text{–}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} CH_3\text{–}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{–}CH_3$$

пропанол-2

Правило, устанавливающее направление реакции присоединения галогеноводородов (гидрогалогенирование) и воды (гидратация), сформулировал русский химик В.В. Марковников.

Гидрогалогенирование и гидратация несимметричных алкенов подчиняются ***правилу Марковникова***.

Атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому, а атом галогена (или группа –OH) – к наименее гидрогенизированному.

Как объяснить правило Марковникова? Какова его электронная интерпретация? Для этого рассмотрим *механизм реакции*.

Присоединение галогеноводородов (или воды) к несимметричным алкенам начинается с атаки протоном H^+ углеродного атома при двойной связи – центра с повышенной электронной плотностью. Атакующая частица – *электрофил*, следовательно, и обсуждаемые реакции относятся к реакциям *электрофильного присоединения*. В результате образуется частица, называемая *карбокатионом*[1]. Из двух возможных карбокатионов на промежуточном этапе образуется наиболее стабильный, в данном случае – вторичный:

$$\underset{\text{первичный карбокатион}}{CH_3\text{–}CH_2\text{–}\overset{\oplus}{C}H_2} \overset{H^+}{\not\longleftarrow} CH_3\text{–}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \underset{\text{вторичный карбокатион}}{CH_3\text{–}\overset{\oplus}{C}H\text{–}CH_3}$$

Правилу Марковникова подчиняются не только углеводороды ациклического ряда, но и циклоалкены (циклические углеводороды с двойной связью):

$$\text{1-метилциклогексен } (C_6H_9\text{–}CH_3) \xrightarrow{HBr} \text{1-бром-1-метилциклогексан } (C_6H_{10}(CH_3)Br)$$

[1] Карбокатион – катионный центр на атоме углерода (от лат. *Carbon* – «углерод»).

Если же в алкене присутствует электроноакцепторный заместитель, т. е. группа, обладающая способностью оттягивать на себя электронную плотность, более стабильным может оказаться *первичный катион* и реакция пойдёт *против правила Марковникова*, например гидрогалогенирование трифторпропена:

$$CF_3 \leftarrow \overset{\delta^-}{C}H=\overset{\delta^+}{C}H_2 + HBr \rightarrow CF_3-CH_2-CH_2Br$$

Причину нарушения правила Марковникова легко объяснить, проанализировав распределение электронной плотности в молекуле трифторпропена.

Перекисный эффект Хараша

Совершенно иначе происходит присоединение бромоводорода HBr к несимметричным алкенам в присутствии пероксида водорода H_2O_2.

В 1933 г. профессор Чикагского университета Моррис Хараш (Караш) (1895–1957) обнаружил, что в присутствии каталитических (незначительных) количеств пероксида водорода реакция несимметричных алкенов с бромоводородом происходит *против правила Марковникова*, например:

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{H_2O_2} CH_3-CH_2-CH_2-Br$$

Нарушение правила Марковникова в присутствии H_2O_2 объясняется иным механизмом реакции — *радикальным*. На первой стадии образуются радикалы $HO^{\bullet}$ и радикал $Br^{\bullet}$.

$$H-O-O-H \rightarrow 2H-O^{\bullet}$$

$$H-O^{\bullet} + HBr \rightarrow H_2O + Br^{\bullet}$$

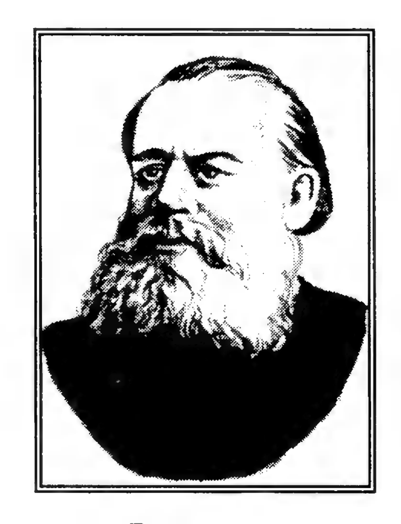
Образующийся радикал брома атакует алкен с образованием более стабильного *вторичного* радикала, в котором атом Br оказывается на конце цепи, $CH_3-\dot{C}H-CH_2Br$.

Таким образом, в этих условиях присоединение бромоводорода происходит по радикальному механизму (A_R), против правила Марковникова. Это явление получило название *перекисного эффекта*.

Перекисный эффект наблюдается только при присоединении HBr; для HCl и HI такой закономерности не наблюдается. Почему?

Известно, что связь H—Cl значительно прочнее связи H—Br, и поэтому радикал хлора образуется гораздо медленнее, чем радикал брома. С другой стороны, хотя связь H—I разрывается гораздо легче, чем H—Br, но генерируемый радикал иода отличается малой реакционной способностью и присоединяется по двойной связи очень медленно.

Владимир Васильевич Марковников – русский химик-органик, ученик А.М. Бутлерова. Окончил Казанский университет (1860 г.) В 1867–1871 гг. преподавал в Казанском университете, а в 1871–1873 гг. – в Новороссийском университете в Одессе, в 1873–1904 гг. – профессор Московского университета.



Владимир Васильевич Марковников (1837–1904)

Научные исследования В.В. Марковникова посвящены теоретической органической химии, органическому синтезу и нефтехимии.

В.В. Марковников сформулировал (1869 г.) правило о направлении реакций присоединения галогеноводородов и воды по двойной связи несимметричных алкенов *(правило Марковникова)*.

27 апреля 1869 г. В.В. Марковников защитил докторскую диссертацию на тему «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях».

Основные выводы

1. Алкены вступают в реакции присоединения, замещения, окисления.
2. Характерными реакциями для алкенов являются реакции электрофильного присоединения (A_E).
3. Донорные заместители при двойной связи облегчают реакцию электрофильного присоединения, акцепторные – затрудняют.
4. Качественными реакциями на наличие кратной связи являются обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия.
5. Присоединение к несимметричным алкенам веществ типа HX (HCl, HBr, HOH, HOCl и т. д.) подчиняется правилу Марковникова: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.
6. Присутствие перекисных соединений способствует присоединению реагентов против правила Марковникова (эффект Хараша), поскольку меняется механизм присоединения.

Ключевые понятия. Радикальное присоединение • Электрофильное присоединение • Индуктивный и мезомерный эффекты • Несимметричный алкен • Правило Марковникова • Эффект Хараша

Именные реакции. Реакция Вагнера • Реакция Гарриеса • Реакция Львова

Вопросы и задания

◇ **1.** С какими из перечисленных ниже веществ реагирует бутен-2: водород, бром, хлороводород, вода, раствор перманганата калия, азот, кислород? Напишите уравнения реакций, укажите условия их осуществления.

◇ **2.** Проиллюстрируйте на примере 2-метилпентена-2, как состав продуктов окисления зависит от условий проводимой реакции.

❖ **3.** Определите молекулярную формулу вещества, если при сгорании 3,5 г этого вещества получили углекислый газ массой 11 г и воду массой 4,5 г. Плотность паров этого вещества по азоту составляет 2,5.

❖ **4.** Объясните следующие факты:

а) этилен легко реагирует с бромной водой, а тетрацианоэтилен $(CN)_2C{=}C(CN)_2$ – практически не реагирует;

б) этилен реагирует с кислотами, но не взаимодействует со щелочами;

в) этилен фактически не реагирует с водой, но при пропускании этилена через концентрированную серную кислоту происходит присоединение молекулы воды к молекуле этилена.

❖ **5.** Какими методами можно очистить нормальный гексан от примеси гексена-3, а 2,4-диметилпентан от примеси гексена-1?

❖ **6.** Расположите в ряд по возрастанию реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения следующие вещества: этилен; бутен-2; 2-метилбутен-2; пропен; 2,3-диметилбутен-2. Ответ мотивируйте.

❖ **7.** Если проводить бромирование этилена в растворе метилового спирта CH_3OH, то наряду с 1,2-дибромэтаном образуется и следующее соединение: $Br{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$. Дайте объяснение этому факту и подтвердите свои рассуждения уравнениями химических реакций.

❖ **8.** Поли-1,1-дифторэтилен (ПВДФ) – пьезоэлектрик: под действием звуковой волны пленка из этого полимера генерирует электрический сигнал. Такое устройство может работать как громкоговоритель. Запишите уравнение реакции полимеризации 1,1-дифторэтилена, на которого синтезируют этот полимер.

◆ **9.** Составьте уравнения реакций и укажите условия, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) этан → этилен → этанол → этилен → полиэтилен;

б) этанол → этилен → бромэтан → этилен → этан;

в) пропан → пропен → 2-бромпропан → пропен → пропанол-2;

г) пропен → 1,2-дибромпропан → пропен → 2-бромпропан.

◆ **10.** При дегидратации вторичного спирта $C_nH_{2n+1}OH$ было получено 201,6 г алкена, а при действии на такое же количество спирта избытка металлического натрия выделилось 67,2 л водорода (н. у.). Каково строение исходного спирта, если учесть, что дегидратация проходит с выходом 80 %, а взаимодействие с натрием – с количественным выходом?

§ 15. Реакции полимеризации. Понятие о полимерах

Одной из важнейших реакций алкенов является *реакция полимеризации*. В результате этой реакции получаются *полимеры*.

Полимеры **— высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся структурных звеньев.**

Исходные вещества в реакциях полимеризации называются *мономерами*, постоянно повторяющийся фрагмент (определенная группа атомов) — *структурным звеном*, число структурных звеньев в молекуле — *степенью полимеризации*. Полимеризация происходит за счёт разрыва двойных связей в молекулах мономеров и присоединения их друг к другу. Запишем уравнение реакции полимеризации этилена:

$$nH_2C{=}CH_2 \xrightarrow{t,\,p} (\overbrace{-CH_2-CH_2-}^{\text{структурное звено}})_n$$

этилен (мономер) → полиэтилен (полимер)

n — число мономеров; n (индекс) — степень полимеризации

Продуктом реакции полимеризации этилена является *полиэтилен*.

Первое применение полиэтилен нашёл в качестве изоляции электропроводов. Позднее из полиэтилена стали изготовлять посуду, бутылки, упаковку, предметы домашнего обихода (рис. 23).

Его получают радикальной полимеризацией этилена при температурах от 150 до 200 °С и давлении от 1000 до 2500 атм. Молекулы его имеют разветвлённое строение.

Из-за сильной разветвлённости макромолекул полиэтилен имел низкую плотность и недостаточную механическую прочность. Такой материал стали называть ***полиэтиленом высокого давления (ПЭВД)*** или полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП). Схема реакции образования ПЭВД выглядит так:



Рис. 23. Тара, изготовленная из полимеров

$$nH_2C{=}CH_2 \xrightarrow{150\ \text{МПа},\ 200\ ^\circ\text{C}} \ldots -CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\underset{\underset{\ldots}{|}}{CH_2}}{\underset{|}{\underset{CH_2}{\underset{|}{\underset{CH_2}{|}}}}}}{CH}-CH_2-CH_2- \ldots$$

ПЭВД

Новые перспективы использования полиэтилена появились в 1953 г. с открытием немецким учёным Карлом Циглером особых катализаторов процесса полимеризации – *металлорганических соединений*. Циглер установил, что в присутствии незначительных количеств хлорида титана $TiCl_4$ и триэтилалюминия $Al(C_2H_5)_3$ полимеризация проходит при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. При этом получается полимер с молекулярной массой в несколько миллионов единиц, бóльшей плотностью за счёт плотной упаковки практически линейных молекул и очень высокой механической прочностью. Такой продукт стали называть ***полиэтиленом низкого давления (ПЭНД)*** или *полиэтиленом высокой плотности* (ПЭВП). В этих условиях этилен полимеризуется при температуре 100 °C и весьма умеренных давлениях (до 10 атм).

В отличие от полиэтилена низкой плотности, полиэтилен высокой плотности имеет линейную структуру.

Схема его образования следующая:

$$nH_2C{=}CH_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{0{,}2\ \text{МПа},\ 100\ ^\circ\text{C}} \ldots -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \ldots$$

ПЭНД

ПЭНД стал незаменимым материалом для производства труб, вёдер, деталей машин, кухонной посуды, бытовых предметов.

Молекула полиэтилена похожа на молекулу парафина, только у неё гораздо более длинная углеродная цепь. Полиэтилен, как и парафин, химически инертен, но в отличие от последнего – не хрупок, а эластичен и прочен. Синтез полиэтилена – один из убедительных примеров получения вещества с заданными свойствами, отсутствующего в природе.

Основные выводы

1. Одним из способов получения полимеров является *реакция полимеризации* – присоединение друг к другу молекул веществ, содержащих кратные связи.

2. Алкены при определённых условиях способны вступать в реакции полимеризации с образованием полимеров. Наибольшее значение имеют полиэтилен и полипропилен.

Ключевые понятия. Полимеры • Полимеризация • Мономер • Структурное звено полимера • Полиэтилен высокого давления • Полиэтилен низкого давления

Вопросы и задания

◇ **1.** Объясните, в чём отличие в строении и свойствах полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД).

◇ **2.** Напишите уравнения реакций получения полимеров: а) полипропилена; б) поливинилхлорида; в) изобутилена; г) акрилонитрила ($CH_2=CH-CN$).

❖ **3.** Предложите метод синтеза полиэтилена, используя в качестве исходного сырья неорганические соединения.

◆ **4.** При полимеризации изобутилена массой 140 г в присутствии серной кислоты был получен диизобутилен. Непрореагировавший изобутилен отогнали, а на диизобутилен подействовали бромом, причём было израсходовано 120 г брома. Определите выход диизобутилена.

◆ **5.** Используя дополнительную литературу и другие источники информации, в том числе Интернет, сравните области использования полиэтилена и полипропилена. В каких случаях предпочтение отдают полипропилену?

§ 16. Получение алкенов и их применение

Получение алкенов

Основные химические свойства алкенов и методы их получения на примере этилена представлены на схеме (см. рис. 22).

Способы получения алкенов можно подразделить на *промышленные* и *лабораторные*.

В органических реакциях, как и в неорганической химии, крайне важно знать условия проведения конкретного процесса (температура, растворитель, присутствие и тип катализатора), поскольку от этого зависят строение и свойства образующихся продуктов.

Промышленные способы. К промышленным способам получения алкенов относятся крекинг нефти и дегидрирование алканов.

Рассмотрим основные направления промышленного получения алкенов.

1. Использование крекинг-газа

Крекинг-газ – побочный продукт переработки нефти, в состав которого входят водород, низшие алканы (C_1-C_4), а также этилен, пропен, изомерные бутены. Этилен обнаружен также и в коксовом газе.

2. Термический, или каталитический, крекинг алканов

$$\underset{\text{декан}}{C_{10}H_{22}} \xrightarrow{700\ ^\circ C} \underset{\text{пентан}}{C_5H_{12}} + \underset{\text{пентен}}{C_5H_{10}}$$

3. Дегидрирование алканов

$$\underset{\text{этан}}{CH_3-CH_3} \xrightarrow[-H_2]{Ni,\ t} CH_2=CH_2$$

Лабораторные способы. Лабораторные способы основаны на реакциях *элиминирования* (от лат. *elimino* – «удаляю»), или *отщепления*, с участием группы –OH и галогенов. При этом в молекуле формируется π-связь (см. рис. 20).

Рассмотрим некоторые из лабораторных способов получения алкенов более подробно.

1. Реакция дегидрогалогенирования (отщепление галогеноводорода). Реакция проходит при нагревании под действием концентрированного спиртового раствора щёлочи:

$$\underset{\text{хлорэтан}}{\underset{|\qquad\ \ |}{CH_2-CH_2}}\ \ (H\ \ Cl) + KOH\ (\text{спирт. р-р}) \xrightarrow{t} H_2C=CH_2 + KCl + H_2O$$

Использование водного раствора щёлочи приводит к образованию совсем другого продукта – *спирта*.

Если отщепление молекулы галогеноводорода происходит от несимметричного алкилгалогенида, то отщепление атома водорода происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода, т. е. в качестве главного продукта образуется алкен с *бóльшим* числом алкильных заместителей при двойной связи. Эта закономерность открыта в 1875 г. выдающимся русским химиком и учеником Бутлерова Александром Михайловичем Зайцевым и носит название *правило Зайцева*.

$$\underset{\text{2-хлорбутан}}{CH_3-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-CH_3}\ (Cl\ \ H) + KOH\ (\text{спирт. р-р}) \xrightarrow[-H_2O,\ -KCl]{t} \underset{\text{бутен-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

Бутен-1 получается в незначительных количествах.

2. Реакция дегидратации (отщепление воды). В качестве катализатора и водоотнимающего агента используют концентрированную серную кислоту:

$$\underset{\text{этанол}}{\underset{H\quad\ OH}{CH_2-CH_2}} \xrightarrow{H_2SO_4\ (\text{конц.}),\ 180\ ^\circ C} H_2C{=}CH_2 + H_2O$$

Дегидратация спиртов происходит также с участием серной, фосфорной кислот или оксида алюминия. Убедиться в этом можно, проделав следующие опыты.

Получение этилена (рис. 24). В колбу Вюрца наливаем 10 мл этилового спирта и постепенно добавляем 30 мл концентрированной серной кислоты. Смесь взбалтываем и колбу охлаждаем водой. Затем добавляем «кипелки» (кусочки обожжённой глины), закрываем колбу пробкой с отверстием, в которое вставлена капельная воронка, закрепляем на штативе и собираем прибор для получения газов. Газоотводную трубку опускаем в чашку с водой, на конец газоотводной трубки опрокидываем пробирку с водой. Нагреваем колбу над пламенем спиртовки. Вначале нагревание проводим интенсивно, чтобы перейти порог образования этилового эфира (140 °C), затем, когда начнёт выделяться этилен, нагревание проводим медленнее, по возможности не допуская вспенивания. Выделяющийся этилен собираем в пробирку.

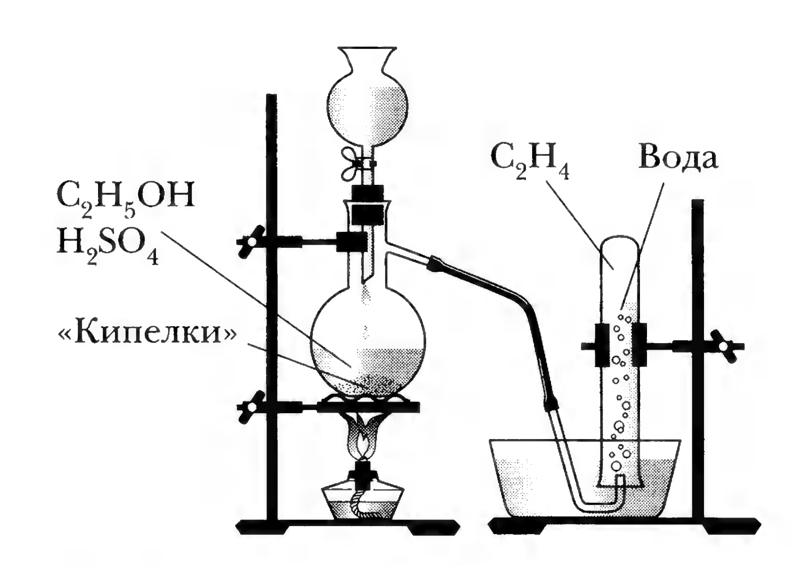


Рис. 24. Получение этилена в лаборатории

Горение этилена. Поджигаем этилен у газоотводной трубки прибора. Газ горит светящимся пламенем.

Взаимодействие с бромной водой и раствором перманганата калия. Собираем этилен в два цилиндра по способу вытеснения воды. В один цилиндр приливаем примерно 50 мл водного раствора перманганата калия и содержимое цилиндра тщательно перемешиваем. В другой цилиндр приливаем бромную воду и тоже встряхиваем. В обоих случаях происходит обесцвечивание растворов.

Отщепление молекулы воды от *вторичных* и *третичных* спиртов (спиртов, у которых группа –OH присоединена ко вторичному или к третичному атому углерода) также определяется *правилом Зайцева*.

$$CH_3{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{H}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ t} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

3. Дегалогенирование 1,2-дигалогеналканов. Эта реакция приводит к образованию алкенов:

$$\underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow[-ZnBr_2]{Zn,\ t} CH_2{=}CH{-}CH_3$$

Реакция идет с участием цинка при нагревании.

Применение этилена и синтезы на его основе

На основе этилена получают уксусный альдегид, этиловый спирт, ацетилен, этиленоксид и т. д. Значительные количества этилена идут на производство полиэтилена.

Основные направления в использовании этилена представлены на схеме (см. рис. 22).

Основные выводы

1. Лабораторными способами получения алкенов являются реакции: дегидратация спиртов, дегидрогалогенирование галогеналканов спиртовым раствором щёлочи, дегалогенирование 1,2-дигалогенопроизводных алканов.
2. Промышленными способами получения алкенов являются крекинг нефти и дегидрирование алканов.

Ключевые понятия. Крекинг-газ • Гидрогенизированный атом углерода • Правило Зайцева

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите уравнения реакций получения пропена: а) из пропанола-1; б) пропанола-2; в) 1-хлорпропана; г) 2-хлорпропана; д) 1,2-дихлорпропана.

◇ **2.** Укажите, из каких галогенопроизводных углеводородов при действии спиртового раствора КОН могут быть получены следующие алкены: 2-метилпентен-1; 3-метилпентен-2; 4-метил-3-этилпентен-2; 3-этилгексен-2.

◇ **3.** Какие соединения образуются при нагревании с концентрированной серной кислотой следующих спиртов: пропанола-1; 2-метилпропанола-2; 2,3-диметилбутанола-2?

❖ **4.** Осуществите следующую цепочку превращений и укажите условия, при которых они возможны: пропан → 2-бромпропан → пропен → 1-бромпропен → пропанол-1 → пропен.

❖ **5.** Смесь бутена-2 и пропена массой 9,8 г занимает объём 4,48 л (н. у.). Вычислите массовые и объёмные доли компонентов в смеси. Рассчитайте плотность этой смеси по кислороду.
❖ **6.** Предложите метод синтеза бутена-2, используя в качестве исходного соединения бутен-1.
◆ **7.** Изооктан (2,2,4- триметилпентан) – антидетонационная добавка к бензину – может быть синтезирован из изобутилена и изобутана в присутствии минеральных кислот. Запишите уравнение химической реакции синтеза этого углеводорода и обсудите механизм реакции.
◆ **8.** Дайте электронную интерпретацию правила Зайцева.

§ 17. Циклоалканы*

Особый класс соединений представляют собой углеводороды, в молекулах которых углеродная цепь замкнута в цикл. Они называются *циклоалканы*.

По современной классификации циклоалканы подразделяются на следующие группы: *малые циклы* (трёх- и четырёхчленные); *нормальные циклы* (от пяти- до семичленных); *средние циклы* (от восьми- до одиннадцатичленных); большие, или *макроциклы* (двенадцатичленные и более).

Для того чтобы цепь углеродных атомов была замкнута в цикл, требуется как минимум три углеродных атома. Поэтому первым представителем класса циклоалканов является *циклопропан* C_3H_6:

```
    CH2
   /  \
H2C —— CH2
```

Долгое время циклопропан использовался в анестезиологии для наркоза во время хирургических операций. Многие медико-биологические препараты и средства защиты растений (гербициды, фунгициды и пестициды) являются соединениями, молекулы которых содержат трёхчленный углеродный цикл. Более сложные циклоалканы находят применение в качестве высокоэффективного топлива для космических ракет.

Следующим представителем этого класса является *циклобутан* – циклический углеводород, молекула которого содержит в составе цикла четыре углеродных атома, затем – циклопентан, циклогексан и т. д.

```
H2C — CH2            CH2                 CH2
 |     |           /     \             /     \
H2C — CH2       H2C       CH2       H2C       CH2
                  \       /          |         |
                  H2C — CH2         H2C       CH2
                                       \     /
                                         CH2
```

циклобутан — циклопентан — циклогексан

Обычно структурные формулы молекул циклоалканов изображают в виде простых геометрических фигур: циклопропан – треугольником, циклобутан – квадратом и т. д. При этом, конечно, подразумевается, что в узлах цикла размещаются углеродные атомы, каждый из которых соединён с двумя атомами водорода (если в цикле нет иных заместителей). Например:



циклопропан циклобутан циклопентан 1,4-диметилциклогексан

Каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на метиленовую группу CH_2.

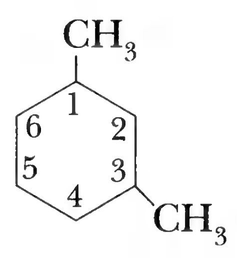
Если написать молекулярные формулы перечисленных циклоалканов: C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}, то можно вывести общую молекулярную формулу для класса циклоалканов: $\mathbf{C_nH_{2n}}$.

Таким образом, *циклоалканы* – углеводороды, молекулы которых имеют циклическое строение, содержат только одинарные связи (как в молекулах алканов) и имеют состав C_nH_{2n} (как в молекулах алкенов). Они относятся к *алициклическим* (алифатическим циклическим) углеводородам.

***Циклоалканы* (*циклопарафины, полиметиленовые углеводороды*) – углеводороды с замкнутой в цикл углеродной цепью, в молекулах которых все связи одинарные.**

Номенклатура циклоалканов

Названия алициклических углеводородов образуются путём прибавления приставки **цикло-** к названию соответствующего алкана с тем же числом атомов углерода. Если в кольце имеются заместители, их положение обозначается цифрами таким образом, чтобы получилась минимальная комбинация цифр, например 1,3-диметилциклогексан (а не 1,5-диметилциклогексан):



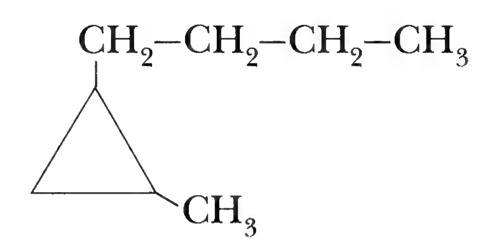
Если в кольце имеется один заместитель, то номер углеродного атома, при котором он расположен, не указывается, так как все атомы углерода цикла эквивалентны.

Определённые сложности могут возникнуть при наличии в цикле боковой цепи. Проблема заключается в том, какой фрагмент взять в качестве основного названия:

цикл или цепь. При этом руководствуются двумя принципами: максимальная замещённость фрагмента и размер фрагмента.

Рассмотрим несколько примеров.

1. В углеводороде, молекула которого содержит несколько цепочек, присоединённых к циклу, за основу берётся цикл, например, в следующей структуре (очерёдность перечисления заместителей обусловлена алфавитным порядком):



1-бутил-2-метилциклопропан

2. В углеводороде, молекула которого содержит несколько циклов, присоединённых к цепи, за основу берётся цепь, например:

$$\triangleright-H_2C-CH_2-\triangleleft$$

1,2-дициклопропилэтан

3. Если цикл содержит большее число атомов углерода, чем боковая цепь, то за основу берётся цикл, например:

$$C_5H_9-CH_2-CH(CH_3)_2$$

изобутилциклопентан

4. Если углеродная цепь по числу атомов углерода больше цикла, то за основу берётся боковая цепь, например:

$$CH_2(C_3H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

1-циклопропилпентан

Изомерия циклоалканов

Структурная изомерия

1. *Изомерия между циклами.*

C_6H_{12}

CH_3

метилциклопентан — циклогексан

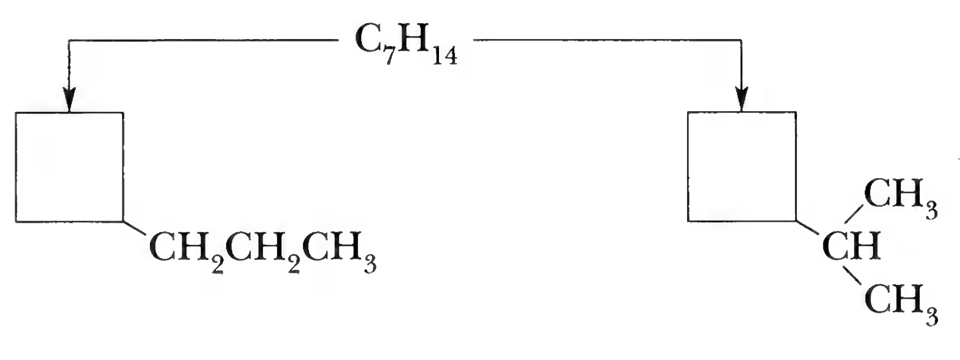
2. *Изомерия взаимного положения заместителей.*

C_7H_{14}

CH_3 CH_3 — CH_3 CH_3 — CH_3 H_3C

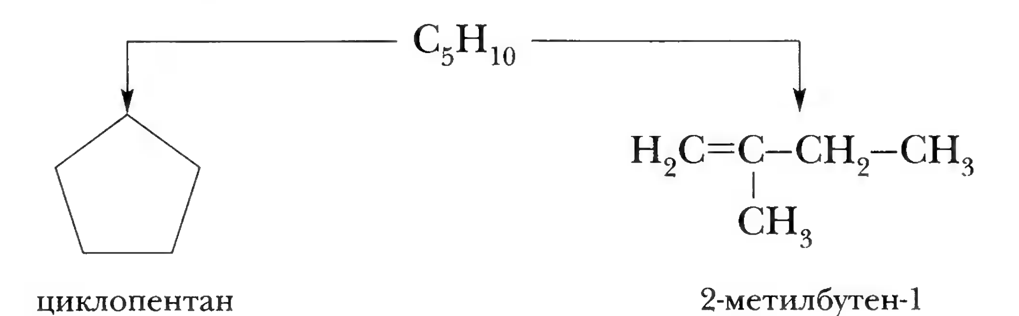
1,1-диметилциклопентан — 1,2-диметилциклопентан — 1,3-диметилциклопентан

3. Изомерия, обусловленная *изомерией углеродного скелета замести еля.*



пропилциклобутан — изопропилциклобутан

4. *Межклассовая изомерия.*



циклопентан — 2-метилбутен-1

Пространственная изомерия (стереоизомерия)

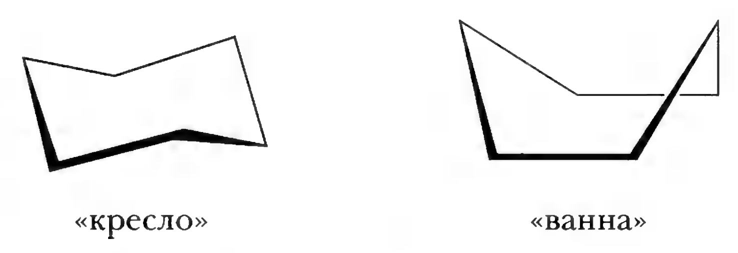
1. *Геометрическая* (или *цис-транс*-изомерия), обусловленная отсутствием свободного вращения в циклах вокруг σ-связи.



цис-1,2-диметилциклопропан *транс*-1,2-диметилциклопропан

2. *Конформационная изомерия.*

В качестве примера можно привести конформации циклогексана – «*кресло*» и «*ванна*»:



«кресло» «ванна»

Наиболее распространёнными циклоалканами в природе являются циклопентан, циклогексан и их алкилзамещённые. Их ещё называют *нафтенами*, поскольку впервые они были обнаружены В.В. Марковниковым в составе нефти.

Физические свойства циклоалканов

Циклопропан и циклобутан – при обычных условиях бесцветные *газы*. Циклопентан и циклогексан – бесцветные *жидкости* со своеобразным «бензиновым» запахом. Они легче воды и в воде не растворяются, их плотности равны соответственно 0,75 и 0,77 г/см^3.

Температуры плавления и кипения циклоалканов несколько выше, чем у алканов; характерная особенность углеводородов с открытой цепью – «изгибаться» – затрудняет их упаковку в кристаллической решётке (отсюда более низкие температуры плавления), а также понижает их тенденцию к взаимодействию с другими подобными себе молекулами (отсюда более низкие температуры кипения).

Получение циклоалканов и распространённость в природе

Циклопентан и циклогексан можно выделить из нефти. Циклопропан вследствие высокой реакционной способности не может находиться в природе в свободном состоянии. Его можно получить, например, действием цинковой пыли в этиловом спирте на 1,3-дибромиды (внутримолекулярный аналог реакции Вюрца):

$$\underset{\text{1,3-дибромпропан}}{BrCH_2-CH_2-CH_2Br} \xrightarrow[-ZnBr_2]{Zn,\ t} \underset{\text{(цикл)}}{H_2C-CH_2-CH_2}$$

Эту реакцию впервые осуществил в 1887 г. русский химик Г.Г. Густавсон. Такой способ получения циклопропана применяется и в настоящее время. Аналогичным образом можно получать и другие циклоалканы.

В природе весьма распространены вещества циклического строения. Например, углеводород *лимонен* входит в состав эфирных масел хвойных деревьев, лимонного, померанцевого, апельсинового, бергамотного и других эфирных масел. Его широко используют для составления парфюмерных композиций, мыльных отдушек и пищевых эссенций. Алициклическими соединениями являются также и вещества более сложного строения, так называемые *стероидные гормоны*, например *тестостерон* (мужской половой гормон), *холестерин*, из которого в организме синтезируются многие биологические активные вещества.

CH_3; H_2C; CH_3 — лимонен

H_3C; OH; H_3C; O — тестостерон

H_3C; CH_3; H_3C; CH_3; H_3C; HO — холестерин

Основные выводы

1. Циклоалканы – углеводороды с замкнутой в цикл углеродной цепью, в молекулах которых все связи одинарные ковалентные. Общая молекулярная формула циклоалканов: C_nH_{2n}.
2. Названия алициклических углеводородов образуются путём прибавления приставки *цикло-* к названию соответствующего алкана с тем же числом атомов углерода.
3. Циклоалканы изомерны алкенам.
4. Для циклоалканов характерны следующие виды стереоизомерии: геометрическая и конформационная.

Ключевые понятия. Циклоалканы • Циклопарафины • Полиметиленовые углеводороды • Конформационная изомерия

Вопросы и задания

◇ **1.** Составьте структурные формулы изомеров состава C_4H_8 и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

◇ **2.** Правильно ли утверждение: «Если углеводород имеет состав C_nH_{2n}, он принадлежит гомологическому ряду циклоалканов»?

◇ **3.** Какие углеводороды получатся при действии цинка на следующие дигалогенопроизводные: 2,4-дибромпентан; 2,3-дибромгексан; 2,3-дибром-2,3-диметилбутан? Напишите уравнения реакций и назовите продукты.

❖ **4.** Правильно ли даны следующие названия: 1,6-диметилциклогексан; пентилциклопропан, бромциклопентан; 1,2-диметилциклобутан? В случае неверных названий дайте правильные.

❖ **5.** При сгорании органического вещества массой 21 г образовались углекислый газ объёмом 33,6 л (н. у.) и вода массой 27 г. Плотность этого органического вещества по водороду равна 35. Выведите молекулярную формулу органического вещества. Составьте формулы трёх изомеров, соответствующих условию задачи.

◆ **6.** Изобразите конформации «кресла» и «ванны» для этилциклогексана. Какая из этих конформаций будет более стабильной?

◆ **7.** К смеси циклобутана и циклопропана объёмом 100 мл добавили кислород объёмом 500 мл и смесь взорвали. После конденсации паров воды и приведения полученной газовой смеси к исходным условиям её объём составил 340 мл. Вычислите объёмные и массовые доли компонентов в исходной газовой смеси углеводородов (объёмы газов приведены к одинаковым условиям).

§ 18. Химические свойства и строение циклоалканов*

Малые циклы – циклопропан и циклобутан – по своему химическому поведению заметно отличаются от других членов ряда. Для них в первую очередь характерны реакции *присоединения* с разрывом цикла, как и для изомерных им алкенов.

Циклопропан вступает в реакцию с бромом (при облучении), при этом происходит разрушение цикла:

$$\text{циклопропан } (CH_2)_3 \xrightarrow{Br_2} CH_2Br{-}CH_2{-}CH_2Br$$

Таким образом, различить изомерные циклопропан и пропен, используя бромную воду, нельзя. Однако, если использовать водный раствор перманганата калия, эту задачу можно решить. Пропен обесцвечивает водный раствор $KMnO_4$ в мягких условиях, а циклопропан – лишь при нагревании.

Циклопентан и циклогексан ведут себя иначе, напоминая алканы.

Наиболее характерны для них реакции *радикального замещения*. Так, при бромировании циклогексана на свету или при высоких температурах образуется бромциклогексан:

$$\begin{array}{c} \quad CH_2 \quad \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ \quad CH_2 \quad \end{array} \xrightarrow[-\,HBr]{Br_2,\ h\nu} \begin{array}{c} \quad CH_2 \quad \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH{-}Br \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ \quad CH_2 \quad \end{array}$$

Циклоалканы горючи. Их *горение* происходит так же, как и горение алканов, например:

$$C_4H_8 + 8O_2 \xrightarrow{t} 4CO_2 + 4H_2O$$

Но есть и специфические для циклоалканов в сравнении с алканами реакции, например ***гидрирование*** – присоединение водорода. Оно происходит в присутствии катализатора (Pt) с образованием соответствующих алканов. Уравнение реакции гидрирования в общем виде:

$$C_nH_{2n} + H_2 \xrightarrow{Pt} C_nH_{2n+2}$$

Условия гидрирования для различных циклоалканов отличаются: чем меньше цикл, тем легче он присоединяет водород. Циклопропан гидрируется до пропана при температуре 80 °С, а циклобутан – при 180 °С. При этих реакциях образуются соответственно пропан и бутан. Для гидрирования циклопентана уже требуется температура свыше 300 °С.

Циклопропан и циклобутан термодинамически менее стабильны, чем соответствующие изомерные им алкены, а циклопентан и циклогексан, наоборот, более стабильны.

Поэтому для циклопропана возможна, например, *изомеризация* при пропускании его над нагретым оксидом алюминия:

$$\triangle \xrightarrow{100\,^\circ C,\ Al_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH_3$$

Строение молекул циклоалканов

На основании приведённых экспериментальных данных можно сделать вывод, что малые циклы неустойчивы, в отличие от циклов с пятью и шестью атомами углерода. В чём же причина такого различия в поведении циклоалканов? Чтобы объяснить это, рассмотрим строение их молекул.

В молекулах циклоалканов все связи одинарные, поэтому каждый из атомов углерода образует четыре σ-связи, для чего требуются четыре гибридные орбитали (sp^3). В молекулах циклоалканов атомы углерода должны располагаться в вершинах правильного многоугольника (рис. 25).

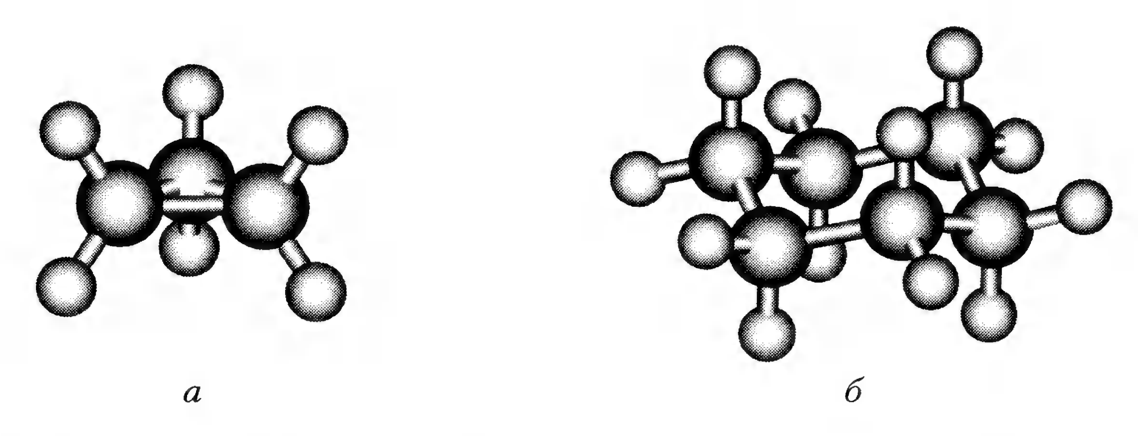


Рис. 25. Шаростержневые модели молекул циклоалканов: *а* – циклопропан; *б* – циклогексан

Пытаясь объяснить аномальное поведение малых циклов и полагая, что молекулы всех циклоалканов имеют плоское строение, немецкий химик Адольф Байер в 1885 г. выдвинул свою ***теорию напряжения***. Основываясь на тетраэдрическом строении атома углерода, он утверждал, что любое изменение валентного угла в молекуле циклоалкана приводит к её дестабилизации.

Согласно этой теории молекулы циклопропана и циклобутана должны быть напряжены, так как углы между связями С–С–С не могут принять нормального тетраэдрического значения 109°28′. В основе количественной оценки этого напряжения лежит *отклонение* (α) между реальным валентным углом в молекуле циклоалкана (60°) и тетраэдрическим (ненапряжённым) углом алкана. Отклонение (α) можно вычислить, если внимательно рассмотреть рисунок 26.

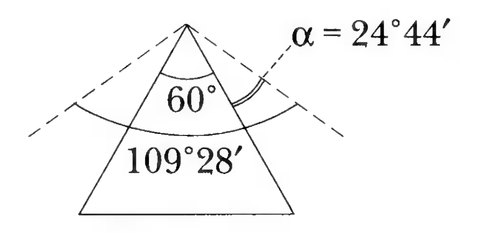


Рис. 26. Вычисление угла напряжения в циклопропане

Из приведённого рисунка видно, что

$$\alpha = \frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44'$$

Таким образом, можно рассчитать отклонение и охарактеризовать угловое напряжение в различных циклоалканах; например, в циклобутане (валентный угол плоского правильного цикла 120°) оно будет равно 9°44′, в циклопентане (валентный угол 105°) – 0°44′.

Каковы же современные представления о строении молекул циклоалканов? Оказалось, что теория Байера справедлива только для циклопропана. Напомним, что в основе этой теории лежало положение о плоском строении всех циклов.

В дальнейшем было установлено, что циклопентан, циклогескан и другие имеют более сложное строение и напряжение может быть устранено при нарушении плоского расположения атомов в циклах. Действительно, благодаря возможности вращения различных частей молекулы вдоль одинарных σ-связей молекулы циклоалканов могут существовать в различных *конформациях*.

Например, для циклогексана существует несколько таких конформаций: «*ванна*», «*кресло*» и «*твист*» (рис. 27). Наиболее устойчивой является конформация «*кресло*»: разница в энергии образования конформаций «*ванна*» и «*кресло*» составляет ≈ 28,8 кДж/моль. В природе конформаций типа «*ванна*» фактически нет, она является переходной на пути от одной к другой, сравнительно устойчивой конформации.

Только циклопропан существует в единственной плоской конформации, а вот циклобутан не является плоским циклом (см. рис. 27), не говоря уже о циклопентане и циклогексане.

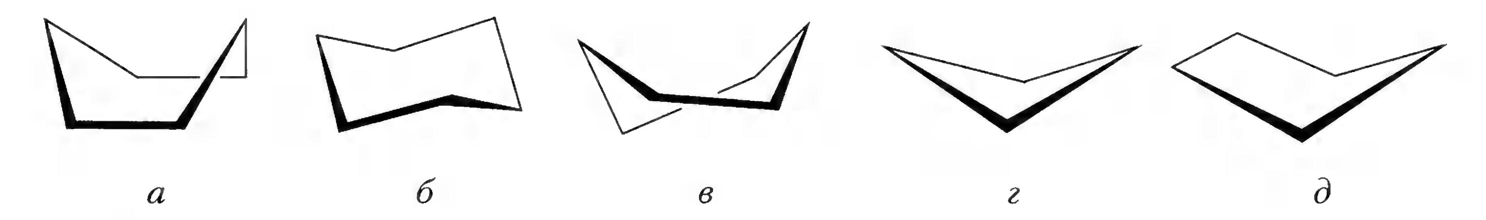


Рис. 27. Конформации молекул циклоалканов:
а – «ванна», *б* – «кресло»; *в* – «твист» для циклогексана; *г* – «твист» для циклобутана; *д* – «конверт» для циклопентана

Энергия напряжения молекулы может быть определена как различие в её устойчивости, измеренной экспериментально, и теплоты образования молекулы, рассчитанной для ненапряжённых углеводородов. В качестве эталона ненапряжённого цикла принят циклогексан. Энергия напряжения рассматривается как мера устойчивости молекулы. Сравните энергии напряжения (ккал/моль) для некоторых циклических углеводородов, представленных в таблице 7.

Таблица 7. Значения энергий напряжения некоторых циклических углеводородов

Соединение	**Структурная формула**	**Энергия напряжения, ккал/моль**
1	**2**	**3**
Циклогексан	⬡	1,0

1	2	3
Циклобутан		26,0
Циклопропан		29,0
Бициклобутан		68,4
Спиропентан		63,6
Кубан		157

Пространственное и электронное строение молекулы циклопропана

Длины связей C—C и C—H в циклопропане оказались меньшими, чем в этане, а валентный угол между атомами водорода и углерода больше (рис. 28).

Известно, что прочность связей определяется эффективностью перекрывания и типом атомных орбиталей. Так, если при образовании σ-связи гибридные орбитали перекрываются вдоль линии, связывающей два атома, то при образовании π-связи перекрывание *p*-орбиталей осуществляется вне линии связи. Отсюда очевидно, что σ-связи должны быть более прочными, чем π-связи. Кроме того, прочность σ-связи увеличивается с повышением доли *s*-орбитали в гибридной атомной орбитали.

Профессор Оксфордского университета Чарлз Коулсон предложил модель электронного строения циклопропана с участием *изогнутых,* или ***«банановых»***, *связей* в циклопропане (рис. 29).

В отличие от ненапряжённых молекул перекрывание гибридных орбиталей в циклопропане не может осуществиться по линии, связывающей два углеродных атома.

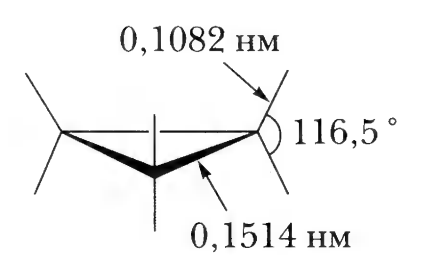


Рис. 28. Длины связей и валентные углы в молекуле циклопропана

По характеру перекрывания связи С—С в циклопропане занимают промежуточное положение между σ- и π-типами. Согласно расчёту состояние гибридизации эндоциклических орбиталей (С—С-связей) соответствует $sp^{4,17}$, т. е. доля вклада *p*-электрона в гибридной орбитали возрастает, что понижает прочность σ-связи. Увеличение доли *p*-электрона в *эндоциклических* орбиталях должно привести к уменьшению их доли в *экзоциклических* орбиталях, образующих связи с атомами водорода (*sp*). Таким образом, атомы углерода в трёхчленном цикле имеют два типа атомных орбиталей, один из которых имеет бóльший вклад *p*-электрона, а другой — меньший. Такая модель предсказывает для циклопропана бóльшую прочность связей С—Н и меньшую прочность связей С—С.

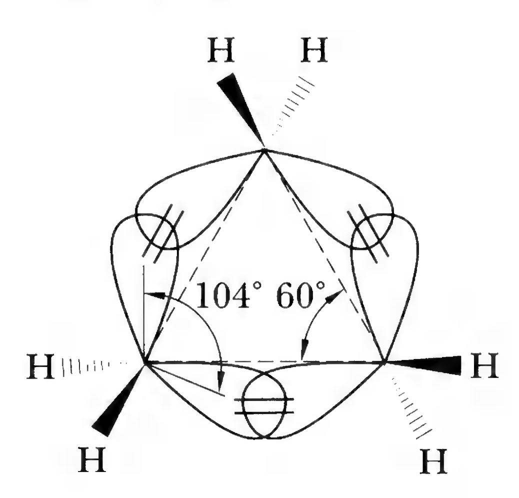
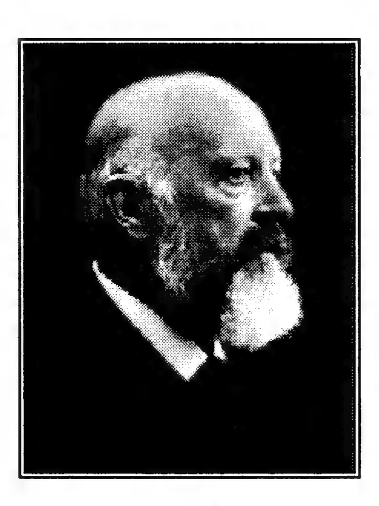


Рис. 29. «Банановые» связи в молекуле циклопропана



Адольф Байер
(1835–1917)

Адольф Байер — немецкий химик-органик, профессор Страсбургского и Мюнхенского университетов. В 1885 г. разработал теорию напряжения, объяснявшую, почему шести- и пятичленные углеродные кольца стабильнее колец из большего или меньшего числа углеродных атомов. Ввёл понятие о *цис-транс*-изомерии в циклах.

В 1905 г. А. Байеру присуждена Нобелевская премия в области химии за изучение структуры и синтез красителя индиго.

Основные выводы

1. Циклоалканами называются насыщенные циклические углеводороды состава C_nH_{2n}.
2. Циклы из трех-четырёх атомов углерода являются напряжёнными, что подтверждается их нестабильностью и высокой реакционной способностью.
3. Для малых циклов (циклопропана и циклобутана) характерны реакции присоединения с разрывом цикла; для средних циклов (циклопентана и циклогексана) – реакции радикального замещения.
4. Вследствие возможности вращения различных частей молекулы вдоль одинарных σ-связей молекулы циклоалканов могут существовать в различных конформациях.

Ключевые понятия. Гидрирование циклоалканов • Теория напряжения Байера • Конформации «кресло» и «ванна» • «Банановые» связи

Именные реакции. Реакция Густавсона

Вопросы и задания

◇ **1.** Почему циклоалканы иногда называют «полиметиленовыми углеводородами»? Почему не совсем корректно называть последовательность: циклопропан, циклобутан, циклопентан и т. д. – гомологическим рядом? Приведите примеры ближайших гомологов циклопропана.

◇ **2.** Напишите уравнения реакций гидрирования и бромирования:
а) 1,2-диметилциклопропана; б) циклопентана.

❖ **3.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ и укажите условия реакций:
1,3-дибромпропан → циклопропан → пропан → 2-бромпропан → 2,3-диметилбутан.

❖ **4.** Хлоро- и бромоводороды присоединяются к циклопропану в водном растворе с разрывом цикла. Для алкилзамещенных циклопропанов реакция идет *по правилу Марковникова*. Напишите уравнение реакции метилциклопропана с бромоводородной кислотой.

❖ **5.** Циклопентан объёмом 7,47 мл сожгли в избытке кислорода. После конденсации паров воды смесь газообразных продуктов реакции пропустили через 12%-й раствор гидроксида натрия массой 200 г. Вычислите массовые доли солей в растворе после реакции. (Плотность циклопентана 0,75 $г/см^3$, растворимостью кислорода в воде можно пренебречь.)

❖ **6.** Для гидрирования порции бутана и циклобутана потребовался водород объёмом 200 мл. При сгорании продукта реакции образовалось 2 л углекислого газа (н. у.). Вычислите объёмные доли компонентов в исходной смеси углеводородов.

§ 19. Алкины. Изомерия, гомология и номенклатура алкинов. Строение молекулы ацетилена

Кроме углеводородов с двойными связями, существуют непредельные углеводороды, в молекулах которых содержится одна тройная связь.

***Алкины (ацетиленовые углеводороды)* — непредельные углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых содержится одна тройная связь (остальные связи — одинарные).**

Общая молекулярная формула алкинов $\mathbf{C}_n\mathbf{H}_{2n-2}$.

Номенклатура алкинов

Простейший представитель ряда алкинов *ацетилен* C_2H_2 — углеводород, содержащий два углеродных атома, соединённых между собой тройной связью H—C≡C—H. Впервые ацетилен был выделен в 1836 г. английским химиком Гемфри Дэви при разложении карбида калия водой. Название этому веществу дал в 1860 г. французский химик Мерселен Бертло, получивший ацетилен в разряде электрической дуги в атмосфере водорода между угольными электродами. Он и высказал предположение, что ацетилен, подобно метану и этилену, является родоначальником *гомологического ряда ацетиленовых углеводородов.*

Название ацетилена по номенклатуре ИЮПАК — этин, т. е. суффикс **-ан** в названии предельного углеводорода (алк**ан**а) заменяется на суффикс **-ин** для соответствующего углеводорода, содержащего одну тройную связь (алк**ин**а). Напомним, что при составлении названия необходимо учесть следующее: главная углеродная цепь должна включать кратную (в данном случае тройную) связь; нумерация цепи идёт с того конца, где ближе расположена тройная связь; её местоположение указывается наименьшим из двух номеров углеродным атомом; предпочтение при нумерации главной цепи, так же как и в случае алкенов, отдаётся не положению заместителя, а кратной связи.

Сказанное подтверждается следующими примерами:

$$\overset{1}{H_3C}-\overset{\boxed{2}}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3}$$

пентин-2 (а не пентин-3)

$$\overset{1}{H_3C}-\overset{\boxed{2}}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{CH_2}-\underset{\large CH_3}{\overset{5}{CH}}-\overset{6}{CH_3}$$

5-метил-гексин-2

Если молекула углеводорода содержит наряду с тройной и двойную связь, такие углеводороды называются *ениновыми*: суффикс **-ен** указывает на наличие двойной, а **-ин** — тройной связи. При этом, если обе кратные связи равно отстоят от концов углеродной цепи, нумерацию определяет положение двойной связи.

$$\overset{6}{H-C}\equiv\overset{5}{C}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$$

гексен-1-ин-5

Кроме международной номенклатуры (ИЮПАК) иногда пользуются рациональной, в которой алкины рассматривают как производные простейшего члена ряда – ацетилена.

Например, пропин по этой номенклатуре можно представить как производное ацетилена, в молекуле которого один водородный атом замещён на метильную группу. Его название по рациональной номенклатуре – *метилацетилен,* для бутина-2, где оба ацетиленовых водородных атомов замещены на метильные группы, – *диметилацетилен* и т. д.

$$CH_3-C\equiv CH \qquad CH_3-C\equiv C-CH_3$$

пропин (метилацетилен) — бутин-2 (диметилацетилен)

Использование этой номенклатуры оправдано только для низкомолекулярных алкинов.

Алкины с концевой тройной связью, например сам ацетилен, пропин, бутин-1, пентин-1 и др., называют *терминальными ацетиленовыми углеводородами*, например:

$$CH_3-C\equiv CH \qquad CH_3-CH_2-C\equiv CH$$

пропин — бутин-1

Такие алкины имеют особые химические свойства, отличающие их от ацетиленовых углеводородов, в молекулах которых тройная связь удалена от концевого углеродного атома, что будет рассмотрено позже.

Подобно классу алканов и алкенов, каждый последующий член гомологического ряда алкинов отличается от предыдущего на гомологическую разность CH_2.

Изомерия алкинов

Рассмотрим основные виды структурной изомерии, характерные для класса алкинов.

1. *Изомерия углеродного скелета.*

$$C_5H_8$$

$$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$$

пентин-1

$$\overset{1}{HC}\equiv\overset{2}{C}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{3}{CH}}-\overset{4}{CH_3}$$

3-метилбутин-1

2. *Изомерия положения кратной связи* (в данном случае тройной).

$$C_4H_6$$

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \qquad H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

бутин-1 бутин-2

3. *Межклассовая изомерия (метамерия).*

Состав C_nH_{2n-2} кроме алкинов могут иметь углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи (алкадиены), или циклические углеводороды, содержащие в составе цикла одну двойную связь (циклоалкены).

$$C_4H_6$$

$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \qquad H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \qquad \begin{matrix} H_2C-CH \\ | \quad\ \ \| \\ H_2C-CH \end{matrix}$$

бутин-2 бутадиен-1,3 циклобутен

В алкинах, в отличие от алкенов, отсутствует *цис-транс*-изомерия.

Строение молекулы ацетилена

Каждый атом углерода в молекуле ацетилена образует с двумя соседними (углеродным и водородным атомами) две σ-связи: с участием *s*- и p_x-орбиталей каждого атома. Для образования σ-связей атому углерода требуются две гибридные орбитали (*sp-гибридизация*), которые располагаются под углом 180° (рис. 30, *а*). Молекула ацетилена имеет *линейное строение*: два атома углерода и два атома водорода расположены на одной прямой (рис. 30, *б*).

При этом у каждого из атомов углерода в молекуле ацетилена остаётся по одному неспаренному электрону на p_y- и p_z-орбиталях, взаимодействие которых приводит к образованию двух π-связей (рис. 31, *а*). Результирующее распределение электронной плотности между атомами углерода в ацетилене

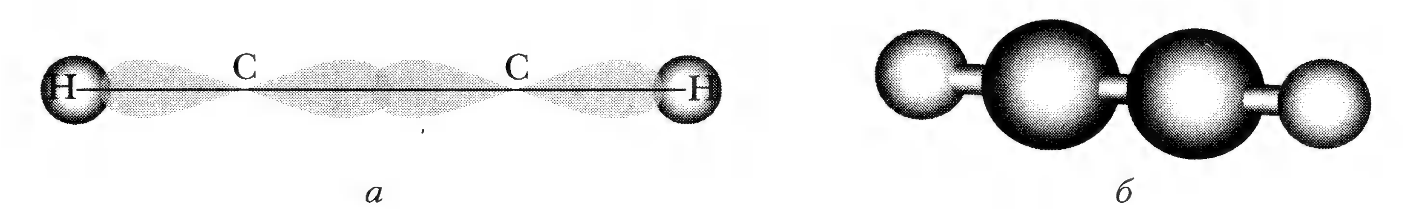


Рис. 30. Строение молекулы ацетилена: *а* – схема образования σ-связей в молекуле ацетилена; *б* – шаростержневая модель молекулы ацетилена

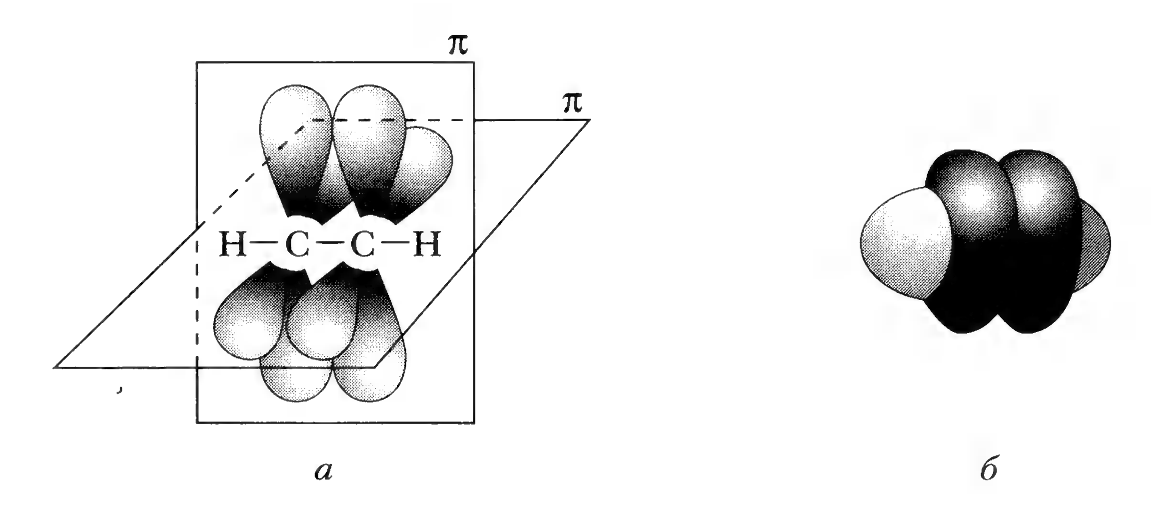


Рис. 31. Строение молекулы ацетилена: *а* – схема образования π-связей в молекуле; *б* – масштабная модель молекулы ацетилена с обозначением π-электронного облака

создаёт ***цилиндрическую*** симметрию ***(«π-электронный чулок»)*** электронного облака (рис. 31, *б*) в отличие от плоскостной симметрии электронного облака углерод-углеродной связи в молекуле этилена.

За счёт дополнительного перекрывания p_z-орбиталей длина тройной связи C≡C короче, чем в алкенах, и равна 0,120 нм. Энергия связи C≡C составляет 837 кДж/моль, что на 216 кДж/моль меньше суммы энергий трёх одинарных связей. Таким образом, тройная связь не является механической суммой трёх одинарных связей.

Сравним величины относительной электроотрицательности (ОЭ) атома углерода по *шкале Полинга*: для $C(sp^3) = 2,5$; $C(sp^2) = 2,8$; $C(sp) = 3,1$. Очевидно, что ЭО в этом ряду увеличивается, следовательно, усиливается полярность связи. Поэтому атом водорода, соединённый с углеродным атомом в *sp*-гибридном состоянии, – «кислый», т. е. он довольно легко отщепляется от молекулы и так же, как в кислоте, способен замещаться на атом металла. Этой реакцией пользуются, чтобы отличить ацетиленовые углеводороды с концевой (терминальной) тройной связью от других алкинов.

Основные выводы

1. Алкинами называются углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь.
2. Для алкинов характерны следующие виды изомерии: углеродного скелета; различного положения тройной связи; межклассовая изомерия (состав C_nH_{2n-2} кроме алкинов имеют алкадиены и циклоалкены).
3. Атом углерода при тройной связи находится в *sp*-гибридном состоянии.
4. Молекула ацетилена имеют линейное строение; валентные углы равны 180°; длина тройной связи 0,120 нм.
5. В молекуле ацетилена две σ-связи: C—H и C—C, образованные гибридными *sp*-орбиталями, и две π-связи C—C, образованные перекрыванием p_y- и p_z-орбиталей каждого углеродного атома.

Ключевые понятия. Алкины • Терминальные углеводороды • *sp*-Гибридизация

Вопросы и задания

◇ **1.** Среди приведенных формул углеводородов найдите те, которые соответствуют алкинам: C_3H_6, C_4H_6, C_2H_2, C_6H_{14}, C_6H_6, C_5H_8. Составьте структурные формулы их возможных изомеров.

◇ **2.** Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых число углеродных атомов равно: а) 3; б) 7; в) 10; г) 200; д) $x + 2$.

◇ **3.** Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых число водородных атомов равно: а) 10; б) 16; в) 100; г) 98; д) y.

❖ **4.** Правильно ли утверждение: «Углеводород C_5H_8 относится к ряду алкинов, так как его формула отвечает составу C_nH_{2n-2}»?

❖ **5.** Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_8H_{14}, главная цепь которых содержит шесть углеродных атомов, и назовите их.

❖ **6.** Укажите гибридное состояние каждого из углеродных атомов в углеводороде, структурная формула которого представлена ниже, и назовите его.

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

◆ **7.** Почему для ацетиленовых углеводородов, в отличие от этиленовых, отсутствует *цис-транс*-изомерия? Свои рассуждения аргументируйте.

◆ **8.** Энергия разрыва тройной связи в ацетилене составляет 812 кДж/моль. Это меньше, чем утроенное значение разрыва С—С-связи. Как объяснить этот факт?

◆ **9.** Осуществите прогноз реакционной способности ацетилена на основании его пространственного и электронного строения.

◆ **10.** Этилен легче вступает в реакции электрофильного замещения, чем ацетилен. Как это следует из сравнительных характеристик электронного строения указанных углеводородов?

§ 20. Физические и химические свойства алкинов

Физические свойства алкинов

Алкины по физическим свойствам сходны с алканами и алкенами. Температуры кипения алкинов выше, чем алкенов с тем же числом углеродных атомов.

Ацетилен — бесцветный газ, легче воздуха, малорастворим в воде; чистый ацетилен запаха не имеет.

Он горит коптящим пламенем вследствие высокого содержания углерода (92,3 %). Смесь ацетилена и кислорода взрывоопасна.

Ацетилен – единственный газ, который хранится в баллонах не в чистом виде, а в растворе. Баллоны предварительно заполняются минеральной пористой массой (активированным углем, пемзой, инфузорной землей – *кизельгуром*), пропитанной ацетоном. Такая мера предосторожности помогает предотвратить взрывное разложение ацетилена на углерод и водород, которое могло бы произойти при сжатии чистого газообразного ацетилена.

Интересно отметить, что ацетилен обладает лучшей растворимостью в воде, чем этан, этилен, углекислый газ. Для сравнения приведём растворимость в воде некоторых газов (см. Приложение 4).

Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне: в 1 объёме ацетона может раствориться 300 объёмов ацетилена при давлении 12 атм. Раствор ацетилена в ацетоне стабилен, и его можно транспортировать в стальных баллонах под давлением.

Химические свойства алкинов

Алкинам присущи реакции: *окисления*; *присоединения* по кратным связям (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, димеризация, тримеризация); *замещения* водорода на металл, если алкин терминальный.

Горение и окисление алкинов

1. Горение алкинов. Ацетилен сгорает светящимся коптящим пламенем с выделением большого количества тепла:

$$C_2H_2 + 2,5O_2 \overset{t}{=} 2CO_2 + H_2O + 310,6 \text{ кДж}$$

2. Окисление ацетилена раствором перманганата калия $KMnO_4$. Ацетилен окисляется водным раствором перманганата калия $KMnO_4$ в мягких условиях (без нагревания) с образованием щавелевой кислоты, которая далее при взаимодействии с KOH превращается в оксалат калия (соль щавелевой кислоты):

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[-\,MnO_2\downarrow,\ -\,KOH]{KMnO_4,\ H_2O} \underset{KO}{\overset{O}{}}{>}C{-}C{<}\underset{OK}{\overset{O}{}}$$

оксалат калия

Использование в качестве окислителя раствора $KMnO_4$ в серной кислоте при нагревании приводит к расщеплению тройной связи и образованию карбоновых кислот, в молекулах которых число атомов углерода соответствует числу углеродных атомов в «осколках» после разрыва тройной связи.

Приведём примеры окисления бутина-2 и пентина-2:

$$5CH_3-C\equiv C-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 10CH_3COOH + 6MnSO_4 +$$

бутин-2 — уксусная кислота

$$+ 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$5CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3CH_2COOH +$$

пентин-2 — пропионовая кислота

$$+ 5CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

уксусная кислота

Реакции присоединения алкинов. Наличие π-связей в молекулах алкинов обеспечивает возможность проведения различных реакций присоединения. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Гидрирование. Присоединение водорода к ацетилену осуществляется в присутствии катализаторов, например:

$$H-C\equiv C-H + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_3$$

этан

Если в реакциях гидрирования ацетилена и его производных использовать менее активный катализатор, например палладий Pd, «отравленный» свинцом или хинолином (так называемый *катализатор Линдлара*, 1952 г.), то можно превратить тройную связь в двойную *цис*-дизамещённую. Если же использовать натрий, растворенный в аммиаке, то можно получить *транс*-дизамещённый алкен. Схема этих реакций выглядит так:

$$R-C\equiv C-R + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}>C=C<\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$$

цис-изомер

$$R-C\equiv C-R + H_2 \xrightarrow{Na,\ NH_3} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}>C=C<\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}$$

транс-изомер

2. Галогенирование. Ацетилен, подобно этилену, взаимодействует с бромом и бромной водой с образованием соответствующего тетрабромпроизводного. Приведём уравнение реакции:

$$H-C\equiv C-H + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2-CHBr_2$$

1,1,2,2-тетрабромэтан

3. Гидрогалогенирование. Реакция гидрогалогенирования (присоединение галогеноводородов), так же как и галогенирования, в случае ацетилена – двустадийная и идёт в присутствии *кислот Льюиса* (см. § 27):

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} H_2C{=}CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3{-}CHCl_2$$

Вторая стадия идёт *по правилу Марковникова*, т. е. атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому молекулы винилхлорида с образованием 1,1-дихлорэтана.

4. Реакция гидратации ацетилена и его гомологов *(реакция Кучерова)*. Реакция гидратации ацетилена – присоединение воды – была открыта в 1881 г. русским учёным М.Г. Кучеровым, который пытался получить непредельный спирт (виниловый), а затем его полимеризовать. Реакция идёт в присутствии солей ртути в серной кислоте при нагревании. Вместо ожидаемого спирта Кучеров выделил легкокипящую жидкость с характерным запахом – *уксусный альдегид*:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{HOH,\ Hg^{2+},\ H^+,\ t} \left[H_2C{=}CH{-}OH \right] \longrightarrow CH_3{-}C{\lesssim}^{O}_{H}$$

виниловый спирт (неустойчивый) — этаналь, уксусный альдегид (устойчивый)

Образующийся на промежуточном этапе *виниловый спирт* неустойчив (в органической химии структуры нестабильных соединений заключают в квадратные скобки) и перегруппировывается в термодинамически более стабильную изомерную структуру – уксусный альдегид. Эта перегруппировка получила название *перегруппировка Эльтекова – Эрленмейера*.

Гомологи ацетилена в этих условиях образуют кетоны, так как присоединение воды по тройной связи происходит в соответствии с *правилом Марковникова*, и группа –OH оказывается не у концевого, а у центрального углеродного атома:

$$H_3C{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{по правилу Марковникова}]{HOH,\ Hg^{2+},\ H^+,\ t} \left[H_3C{-}C(OH){=}CH_2 \right] \longrightarrow H_3C{-}C({=}O){-}CH_3$$

пропанон (ацетон)

5. Димеризация ацетилена. Атом водорода в молекуле алкина, соединённый с углеродным атомом в *sp*-гибридном состоянии, является достаточно

подвижным («кислым») и участвует в реакции присоединения по тройной связи другой молекулы ацетилена:

$$HC\equiv CH + HC\equiv CH \xrightarrow{CuCl,\ NH_4Cl,\ HCl} H_2C{=}CH{-}C\equiv CH$$

винилацетилен

Образующийся винилацетилен служит сырьём при получении *хлоропренового каучука*, о синтезе которого речь пойдёт в специальном разделе.

6. Тримеризация *(реакция Бертло — Зелинского)*. В 1860 г. французский химик М. Бертло, нагревая ацетилен до 500–600 °С, синтезировал с выходом 28 % продукт его тримеризации — *бензол*. Бензол относится к классу *ароматических* углеводородов, с которыми мы познакомимся позже. Наряду с бензолом получались и другие органические соединения: толуол, нафталин и др. В 1940–50-х гг. были предложены катализаторы на основе комплексов кобальта, никеля, родия, что уже не требовало столь жёсткого режима в этой реакции. Приведём уравнение реакции тримеризации ацетилена:

$$3HC\equiv CH \xrightarrow{500\text{–}600\ ^\circ C,\ C_{акт.}} C_6H_6$$

бензол

7. Тетрамеризация (*синтез Реппе*, 1948 г.). Продуктом этой реакции (выход 80 %) является циклооктатетраен, на основе которого получают циклооктан, являющийся ценным сырьём при производстве волокон и пластмасс:

$$4HC\equiv CH \xrightarrow[60\text{–}70\ ^\circ C]{Ni(CO)_4[(C_6H_5)_3P]_2} C_8H_8$$

циклооктатетраен

Реакции замещения алкинов. Кислотные свойства терминальных алкинов

При взаимодействии ацетилена с аммиачными растворами оксида серебра(I) — *реактивом Толленса* — или хлорида меди(I) выпадают осадки нерастворимых *ацетиленидов*. При пропускании ацетилена над нагретым до 150 °С металлическим натрием образуется диацетиленид натрия и выделяется водород:

$$H{-}C\equiv C{-}H + 2Na \rightarrow Na{-}C\equiv C{-}Na + H_2\uparrow$$

Ацетилениды металлов взрывоопасны. Для их взрыва иногда достаточно легкого сотрясения. Единственный невзрывчатый ацетиленид – карбид кальция CaC_2. Раньше, когда электрические фонари с батарейками ещё не приобрели широкого распространения, сосуды с карбидом кальция нередко использовали для велосипедных фонарей. В такой сосуд по каплям стекала вода, а получавшийся ацетилен поступал в горелку, освещавшую путь велосипедисту. У В. Набокова в «Других берегах» читаем: «...Я заряжал велосипедный фонарь магическими кусками карбида, защищая спичку от ветра, и, заключив белое пламя в стекло, осторожно углублялся в мрак...»

При взаимодействии ацетилена с аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса) образуется жёлтый осадок диацетиленида серебра Ag_2C_2:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$$

аммиачный раствор оксида серебра *(реактив Толленса)*; диацетиленид серебра

Эта реакция является **качественной** реакцией на терминальные алкины:

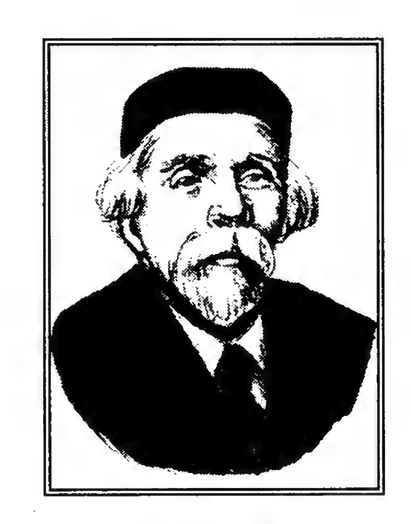
$$CH_3C{\equiv}C{-}H + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3C{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

Ацетилениды легко разлагаются соляной кислотой, образуя ацетилен и осадок хлорида серебра:

$$AgC{\equiv}CAg + 2HCl \rightarrow H{-}C{\equiv}C{-}H + 2AgCl\downarrow$$

Николай Дмитриевич Зелинский – русский химик-органик, академик, профессор Московского университета.

Научные исследования Н.Д. Зелинского относятся к химии алициклических соединений, химии гетероциклов, органическому катализу, химии белка и аминокислот. Являясь одним из основоположников учения об органическом катализе, Н.Д. Зелинский создал крупную школу химиков-органиков, в которую вошли Л.Н. Несмеянов, Л.А. Чугаев, Б.А. Казанский, А.А. Баландин, Н.И. Шуйкин, А.Ф. Платэ и др. Имя Зелинского в 1953 г. присвоено Институту органической химии АН СССР.



Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953)

Основные выводы

1. Ацетилен может вступать в реакции присоединения, горения, окисления, ди-, три-, тетрамеризации, а также в реакции замещения с активными металлами.
2. При гидратации ацетилена (*реакция Кучерова*) образуется уксусный альдегид; при гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны.
3. Взаимодействие терминальных алкинов с аммиачным раствором оксида серебра позволяет отличить алкины с концевой тройной связью от ацетиленовых углеводородов, где тройная связь удалена от конца углеродной цепи.

Ключевые понятия. Катализатор Линдлара • Димеризация • Тримеризация • Тетрамеризация • Реактив Толленса

Именные реакции. Реакция Кучерова • Перегруппировка Эльтекова – Эрленмейера • Реакция Бертло – Зелинского • Синтез Реппе

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите уравнения реакций пропина с избытком следующих реагентов: водород, бромоводород, хлор, вода, кислород, аммиачный раствор оксида серебра. Укажите, в каких условиях протекают эти реакции.

◇ **2.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно охарактеризовать химические свойства пропина, и укажите условия проведения реакций.

❖ **3.** Какой из алкинов будет реагировать с аммиачным раствором оксида серебра: бутин-2, пропин, пентин-3, ацетилен? Напишите уравнения соответствующих реакций.

❖ **4.** Какую массу уксусного альдегида можно получить из 224 л ацетилена (н. у.), если выход продукта реакции составил 75 %?

❖ **5.** Ацетилен объёмом 1,12 л (н. у.) пропустили над раскалённым активированным углем. Образовавшийся бензол сожгли в кислороде. При поглощении полученной смеси газов известковой водой получено 6,6 г осадка. Определите массовую долю выхода бензола.

❖ **6.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ, и укажите условия этих реакций:

а) $CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5Br \rightarrow C_4H_{10}$

б) $CH_3{-}C{\equiv}CH \rightarrow X \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$

◆ **7.** Поливиниловый спирт (ПВС) – один из немногих синтетических полимеров, который хорошо растворяется в воде. В шарики из ПВС можно капсулировать лекарства. Предложите метод синтеза поливинилового спирта, используя в качестве исходного сырья ацетилен и любые неорганические реагенты.

◆ **8.** В 1839 г. Джордж Торрей обнаружил в медных газопроводных трубах Нью-Йорка, через которые подавался газ, содержащий примесь ацетилена, красное порошкообразное вещество, взрывающееся при ударе. Какова природа этого соединения?

◆ **9.** Газообразный углеводород объёмом 10 мл смешали с 70 мл кислорода и смесь сожгли. По окончании реакции после конденсации водяных паров объём газовой смеси составил 65 мл. При пропускании газа через раствор щелочи объём его уменьшился до 45 мл. Определите молекулярную формулу неизвестного углеводорода, считая, что объёмы газов измерены при н. у. Какой основной промышленный метод получения этого углеводорода вы знаете?

§ 21. Получение и применение алкинов. Синтезы на основе ацетилена

Получение ацетилена и алкинов

1. Пиролиз метана (метановый метод). В 1868 г. французский химик-органик М. Бертло, пропуская через метан электрический разряд, обнаружил в смеси образующихся газов ацетилен.

Модификацией метанового способа получения ацетилена является *термоокислительный пиролиз* природного газа. При недостатке кислорода образуется ещё один побочный продукт реакции – оксид углерода (II):

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} 2HC{\equiv}CH + 2CO + 10H_2\uparrow$$

Побочные продукты – CO и H_2 – используются для синтеза спиртов.

2. Карбидный способ. При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Получение ацетилена. В колбу Вюрца помещаем семь-восемь кусочков карбида кальция CaC_2, вставляем в колбу пробку с капельной воронкой, закрепляем колбу на штативе. Собираем прибор для получения газов. Наливаем в воронку насыщенный раствор поваренной соли и приливаем в колбу несколько капель. Далее прибавляем раствор так, чтобы установился равномерный ток газа со скоростью, позволяющей считать пузырьки. Реакция идёт без подогрева. Образующийся газ собираем в цилиндр по способу вытеснения воды.

Горение ацетилена. Ацетилен, собранный в цилиндр, поджигаем лучиной. Газ горит коптящим пламенем. По мере продвижения пламени внутрь

цилиндра образование копоти усиливается, так как горение в цилиндре идет при большем недостатке кислорода, чем на воздухе.

Взаимодействие ацетилена с бромной водой и раствором перманганата калия. Собираем ацетилен в два цилиндра (см. опыт получения ацетилена). В один цилиндр приливаем 100 мл водного раствора перманганата калия и встряхиваем, в другой – приливаем бромную воду и тоже встряхиваем цилиндр. В обоих случаях происходит обесцвечивание растворов. Опыт доказывает непредельность ацетилена.

В свою очередь, карбид кальция получают в электропечах сплавлением кокса с известью:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500\ ^\circ C} CaC_2 + CO$$

Благодаря доступности сырья карбидный метод получения ацетилена по-прежнему востребован.

3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов. Дегидрогалогенирование 1,2-дигалогенопроизводных алканов под действием спиртового раствора щёлочи идёт в две стадии, вторая – при более высокой температуре:

а) $\underset{\mathrm{Br}}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\mathrm{Br}}{\underset{|}{CH_2}} + KOH\ (\text{спирт. р-р}) \xrightarrow{t} \underset{\mathrm{Br}}{\underset{|}{CH}}=CH_2 + KBr + H_2O$

б) $CH_2=\underset{\mathrm{Br}}{\underset{|}{CH}} + KOH\ (\text{спирт. р-р}) \xrightarrow{t} HC\equiv CH + KBr + H_2O$

Отщепление второй молекулы галогеноводорода в большинстве случаев требует более сильного основания, чем гидроксид калия (например, раствор металлического натрия в жидком аммиаке).

4. Дегалогенирование тетрабромпроизводных алканов. Взаимодействие 1,1,2,2-тетрабромэтана с металлическим цинком при нагревании приводит к образованию ацетилена:

$$CHBr_2-CHBr_2 \xrightarrow{2Zn} HC\equiv CH + 2ZnBr_2$$

5. Взаимодействие ацетиленидов натрия с первичными алкилгалогенидами. Ещё одним из способов получения алкинов является их синтез из ацетиленидов:

$$CH_3-C\equiv CNa + CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + NaBr$$

Применение алкинов. Синтезы на основе ацетилена

Ацетилен – сырьё для синтеза многих органических соединений. Важно и то обстоятельство, что при получении самого ацетилена расходуется доступное сырьё: каменный уголь («карбидный способ» синтеза ацетилена), нефть и природный газ (пиролиз метана). Из него получают мономеры для производства каучука и полимерных пленок, волокон, лекарственных препаратов, органического стекла и т. д.

В 1958 г. Дж. Натта с сотрудниками впервые получил *полукристаллический высокомолекулярный транс-полиацетилен*. В 1971 г. Х. Ширакава синтезировал тонкие плёнки полиацетилена. Позднее было показано, что полиацетилен с полупроводниковыми свойствами можно превратить в полимер с металлическими свойствами, обрабатывая его иодом, пятифтористым мышьяком. Работы по синтезу и исследованию свойств проводящих полимеров были удостоены Нобелевской премии в области химии в 2000 г. (Х. Ширакава, А. Хигер, А. Макдайэрмид).

На рис. 32 представлена схема, иллюстрирующая многообразие путей синтеза различных веществ, использующих в качестве исходного вещества ацетилен: бензол, уксусный альдегид, ацетилениды, винилхлорид, винилацетилен, виниловые эфиры, изопрен, ацетиленовые спирты, акрилонитрил. Полученные соединения могут служить сырьём при синтезе других материалов. Так, продукт присоединения уксусной кислоты к ацетилену – винилацетат – основа для синтеза поливинилацетата, который, в свою очередь, используется для производства клеевых водоэмульсионных красок, легко прилипающих к пористым поверхностям. Продукт димеризации ацетилена – винилацетилен – сырьё для хлоропренового каучука. При взаимодействии спиртов с ацетиленом получают виниловые эфиры. Поливинилбутиловый эфир, известный как «бальзам Шостаковского», или *винилин*, – лекарственный препарат, применяемый при лечении ожогов, обморожений, трофических язв.

Основные выводы

1. Ацетилен получают из метана (неполный пиролиз) и карбида кальция (гидролиз).
2. Алкины получают в реакциях дегалогенирования, дегидрогалогенирования; при взаимодействии алкилгалогенидов с ацетиленидами.
3. На основе ацетилена синтезируют уксусный альдегид, бензол, виниловые эфиры, изопрен и т. д., которые используются при производстве полимерных материалов, лекарственных препаратов, клеевых водоэмульсионных красок.

Ключевые понятия. Карбидный способ получения алкинов • Метановый способ получения ацетилена • Дегидрогалогенирование дигалогенидов

Синтезы на основе ацетилена

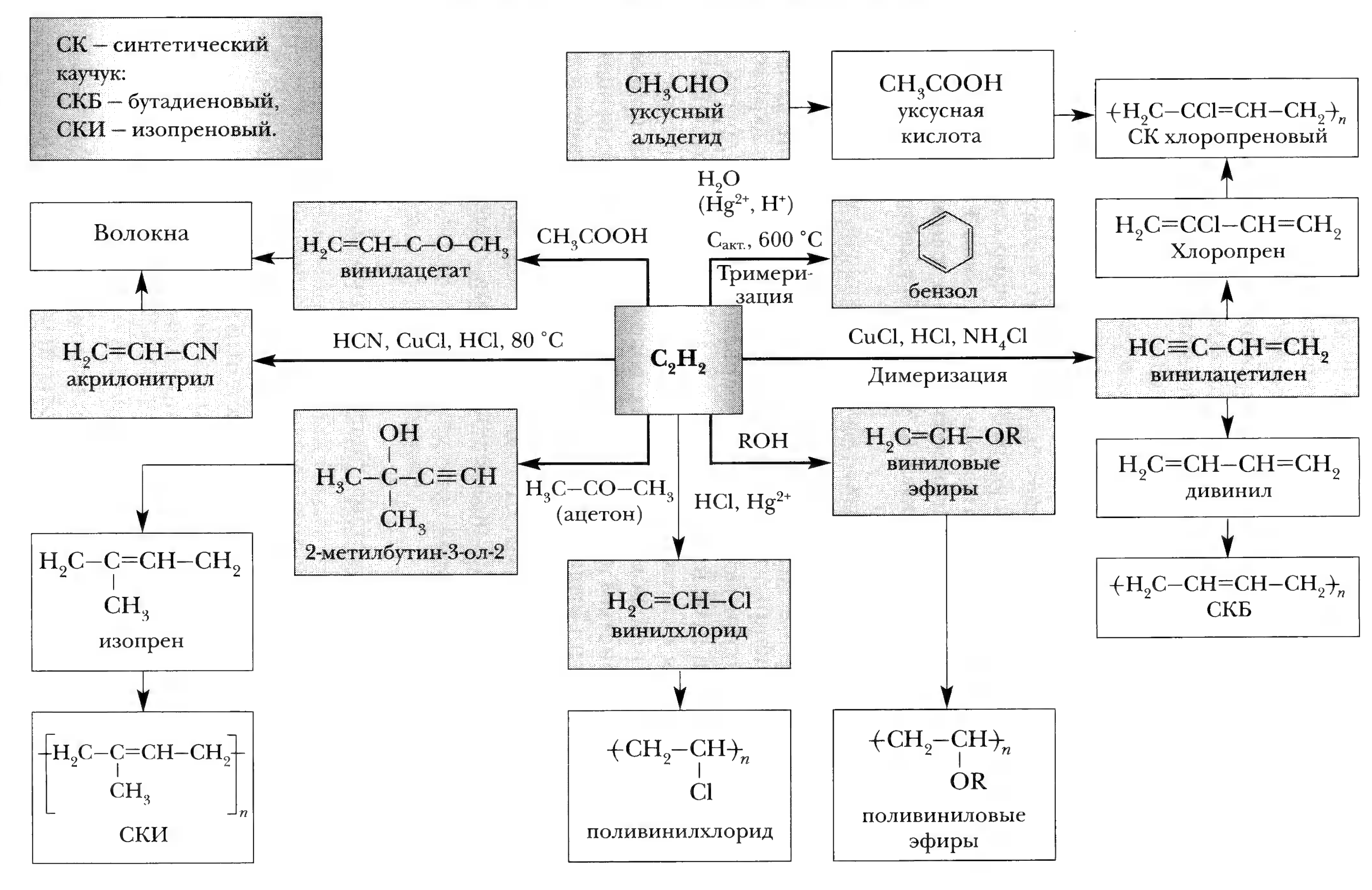


Рис. 32. Синтезы на основе ацетилена

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите уравнения не менее трёх реакций, с помощью которых можно получить ацетилен.

◇ **2.** Предложите различные способы получения бутина-1 из органических соединений.

◇ **3.** Какие из указанных алкилгалогенидов пригодны для получения алкинов: 2,2-дибромпентан; 1,3-дихлорбутан; 1,1-дибром-3-метилбутан; 2,3-дибром-3-метилпентан; 3,4-дихлоргексан? Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные алкины.

❖ **4.** Какую массу природного известняка, содержащего 92 % карбоната кальция, необходимо взять для получения 1 кг карбида кальция?

❖ **5.** Почему при гидрогалогенировании алкинов вторая стадия идёт в гораздо более жёстких условиях?

❖ **6.** Используя в качестве исходного соединения карбид алюминия, предложите метод синтеза бутина-2.

❖ **7.** Из 40 г технического карбида кальция был получен ацетилен, который при нормальных условиях занимал объём 11,2 л. Рассчитайте массовую долю примесей в образце карбида кальция.

§ 22. Классификация, номенклатура и изомерия алкадиенов. Методы получения алкадиенов

Следующим классом непредельных углеводородов являются *алкадиены.*

***Алкадиены* — диеновые углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи.**

По взаимному расположению двойных связей диеновые углеводороды подразделяются на углеводороды с *изолированными* двойными связями (двойные углерод-углеродные связи разделены между собой одной или более простыми связями С–С), углеводороды с *кумулированными* (от лат. *cumulatio* – «скопление») двойными связями (двойные связи располагаются при одном углеродном атоме) и, наконец, с *сопряжёнными* двойными связями. В молекулах этих диеновых углеводородов связи С=С разделены одной σ-связью С–С.

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	$CH_2{=}C{=}CH_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
пентадиен-1,4 (изолированные двойные связи)	пропадиен-1,2; аллен (кумулированные двойные связи)	бутадиен-1,3 (сопряжённые двойные связи)

Общая молекулярная формула алкадиенов $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$.

Наличие двойной связи обозначается, как и в случае алкенов, суффиксом **-ен**; поскольку двойных связей две, добавляется суффикс **ди-**, т. е. **диен**;

номера углеродных атомов, указывающие местоположение двойных связей, — наименьшие:

$$\boxed{1}\ 2\ \boxed{3}\ 4$$
$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$
бутадиен-1,3
(дивинил)

$$\boxed{1}\ 2\ \boxed{3}\ 4$$
$$H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$
2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)

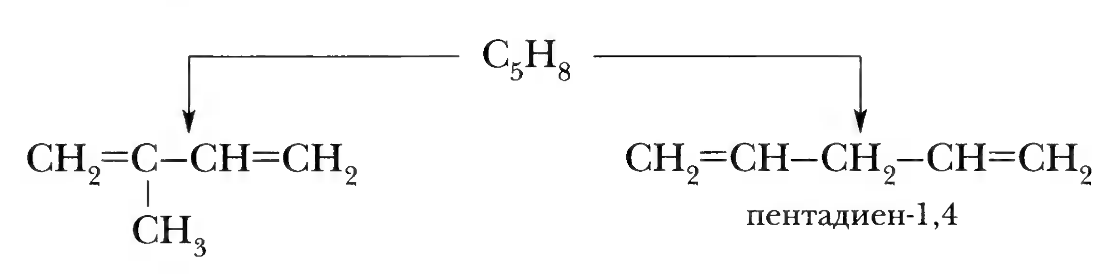
$$\boxed{1}\ 2\ 3\ \boxed{4}\ 5$$
$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$
пентадиен-1,4

Изомерия алкадиенов

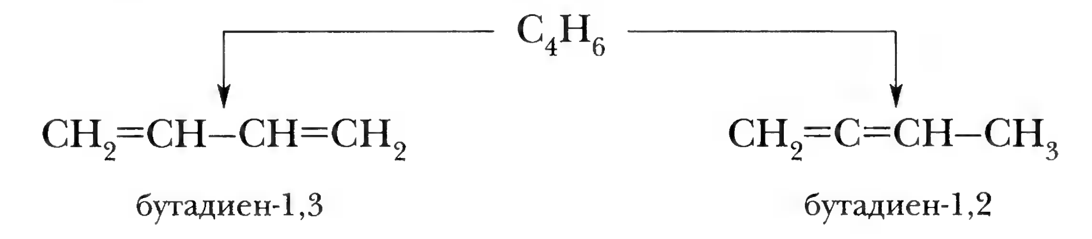
Для алкадиенов характерны структурная и пространственная изомерия.

Структурная изомерия

1. *Изомерия углеродного скелета.*



2. *Изомерия взаимного расположения двойных связей.*



3. *Межклассовая изомерия* (алкадиены изомерны алкинам и циклоалкенам).

C_4H_6

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ — бутадиен-1,3

$H{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ — бутин-1

циклобутен

Пространственная изомерия

*Геометрическая изомерия (цис-транс-*изомерия*).*

$$C_7H_{12}$$

$$\begin{matrix} H & & CH_3 & & \\ & C{=}C & & & CH_3 \\ H_3C & & & C{=}C & \\ & & H & & H \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} & & H & & H \\ H & & & C{=}C & \\ & C{=}C & & & CH_3 \\ H_3C & & & CH_3 & \end{matrix}$$

транс-изомер — *цис*-изомер

Получение алкадиенов для синтеза каучуков

Важнейшими из диеновых углеводородов являются *бутадиен-1,3 (дивинил)*, *2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)* и хлоропроизводное сопряжённого диена – *хлоропрен*. Приведём их структурные формулы:

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
бутадиен-1,3
(дивинил)

$H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$
2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)

$H_2C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$
2-хлорбутадиен-1,3
(хлоропрен)

Методы их получения мы и рассмотрим.

Изопрен впервые был получен в 1861 г. английским химиком Александром Уильямсоном при нагревании образца *натурального* каучука без доступа воздуха. Химический анализ показал, что молекулы природного каучука состоят из атомов двух элементов – углерода и водорода. Определив эмпирическую (молекулярную) формулу нового вещества C_5H_8, учёный предположил, что ***натуральный (природный) каучук*** является полимером изопрена.

В 1926 г. в Советском Союзе был объявлен конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Первую премию получил профессор Военно-медицинской академии С.В. Лебедев.

Для синтеза каучука необходимо было предложить метод получения его мономера: бутадиена-1,3. В качестве сырья использовался этиловый спирт, который на специально подобранном катализаторе претерпевал внутримолекулярную дегидратацию и межмолекулярное дегидрирование *(реакция Лебедева)*:

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}{-}H + H{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[-2H_2O \\ -H_2]{Al_2O_3,\ ZnO,\ 450\ ^\circ C} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

Другой метод, предложенный химиком-технологом Б.В. Бызовым, был основан на каталитическом дегидрировании алканов (*н*-бутана – для синтеза бутадиена-1,3 и 2-метилбутана – для синтеза изопрена):

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3,\ Cr_2O_3,\ 600\ ^\circ C} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + 2H_2$$

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3{-}\overset{}{CH}{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{Al_2O_3,\ Cr_2O_3,\ 600\ ^\circ C} \underset{\text{изопрен}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2} + 2H_2$$

Изопрен можно получить и *при взаимодействии ацетилена с ацетоном.*

Молекула ацетилена, имея «кислый» водородный атом, легко присоединяется к поляризованным двойным связям других молекул карбонильной группы $>C{=}O$). На первой стадии образуется ацетиленовый спирт, дегидратация и осторожное гидрирование которого приводит к образованию изопрена. Приведём схему этого процесса:

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH{\equiv}CH} + \underset{\text{ацетон}}{CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3} \longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2/\text{кат.}}$$

$$\xrightarrow{H_2/\text{кат.}} CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[-\ H_2O]{H^+,\ t} \underset{\text{изопрен}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2}$$

Молекулы многих природных веществ, содержащихся в растениях, выглядят так, как будто они собраны из большого числа (10, 15, 20) молекул изопрена. Такие вещества называются *терпенами*: впервые они были обнаружены в скипидаре (терпентине). Один из важных терпенов – каротин, молекулы которого содержат по 40 атомов углерода (как бы из восьми изопреновых звеньев).

Углеводород каротин (α-каротин), имеющий красный цвет, впервые обнаруженный в моркови (от франц. *carrot* – «морковь»), содержит 11 сопряжённых двойных связей:

Каротин обладает антиканцерогенным действием и тормозит процессы старения организма.

Для синтеза ***хлоропрена*** может быть использован винилацетилен $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}H$, сопряжённая система которого формируется при димеризации ацетилена. Присоединение к винилацетилену хлороводорода и приведёт к образованию хлоропрена:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{CuCl} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}H$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}H + HCl \rightarrow \underset{\text{хлоропрен}}{CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2}$$

Основные выводы

1. Диеновые углеводороды – углеводороды, в молекулах которых имеются *две двойные связи*.
2. В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды подразделяются на углеводороды с изолированными, кумулированными и сопряжёнными двойными связями.
3. Сопряжённый диеновый углеводород изопрен – мономер природного каучука.
4. Сырьём для получения бутадиена-1,3 служат этанол (реакция Лебедева) и бутан (способ Бызова).

Ключевые понятия. Алкадиены • Кумулированные двойные связи • Сопряжённые двойные связи • Изолированные двойные связи • Хлоропрен • Изопрен • Натуральный каучук • Синтетический каучук

Именные реакции. Реакция Лебедева

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите структурные формулы всех изомерных диенов состава C_5H_8 и назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Какие типы изомерии характерны для диеновых углеводородов?

◇ **2.** По каким критериям можно классифицировать диеновые углеводороды?

◇ **3.** Правильно ли даны названия следующих углеводородов: 1,2-диметилбутадиен-1,3; 2,3-диметилпентадиен-1,5; пропадиен-1,3? Напишите структурные формулы диенов и исправьте неправильные названия.

◇ **4.** Какие из диеновых углеводородов имеют *цис-транс*-изомеры: бутадиен-1,3; 2-метилбутадиен-1,3; пентадиен-1,3; пентадиен-1,2; пентадиен-1,4?

◇ **5.** Почему в настоящее время бутадиен-1,3 получают не по методу Лебедева, а по методу, предложенному Бызовым?

❖ **6.** Известно, что алкены легче вступают в реакции электрофильного присоединения, чем алкины. Объясните, почему присоединение хлороводорода к винилацетилену происходит преимущественно по тройной, а не по двойной связи.

❖ **7.** Предложите метод синтеза бутадиена-1,3, используя в качестве исходного соединения оксид кальция и любые неорганические реагенты.

◆ **8.** При пропускании 11,2 л (н. у.) газообразного 2-метилбутана через слой нагретого катализатора образовалось 27,2 г изопрена. Рассчитайте массовую долю выхода продукта.

◆ **9.** Какой объём этилового спирта, массовая доля воды в котором составляет 4 % (ρ = 0,80 г/см^3), потребуется для получения 112 г бутадиена-1,3 по методу Лебедева, если массовая доля выхода продукта реакции составляет 90 %?

§ 23. Строение и свойства алкадиенов

Строение молекулы бутадиена-1,3 (дивинила)

Все атомы углерода молекулы бутадиена-1,3 лежат в одной плоскости и находятся в sp^2-гибридном состоянии. Таким образом, каждый из четырёх углеродных атомов имеет три sp^2-гибридные орбитали и одну негибридизованную p-орбиталь. Оси sp^2-орбиталей лежат в одной плоскости под углом 120°, ось p-орбитали перпендикулярна этой плоскости. За счёт перекрывания sp^2-орбиталей атомы углерода образуют ковалентные π-связи с соседними углеродными атомами и с атомами водорода.

За счёт перекрывания p-орбиталей, не занятых в гибридизации, образуются π-связи между атомами углерода 1 и 2; 3 и 4.

Как видно из рис. 33, перекрываются не только орбитали атомов углерода 1 и 2, 3 и 4, но и 2 и 3!

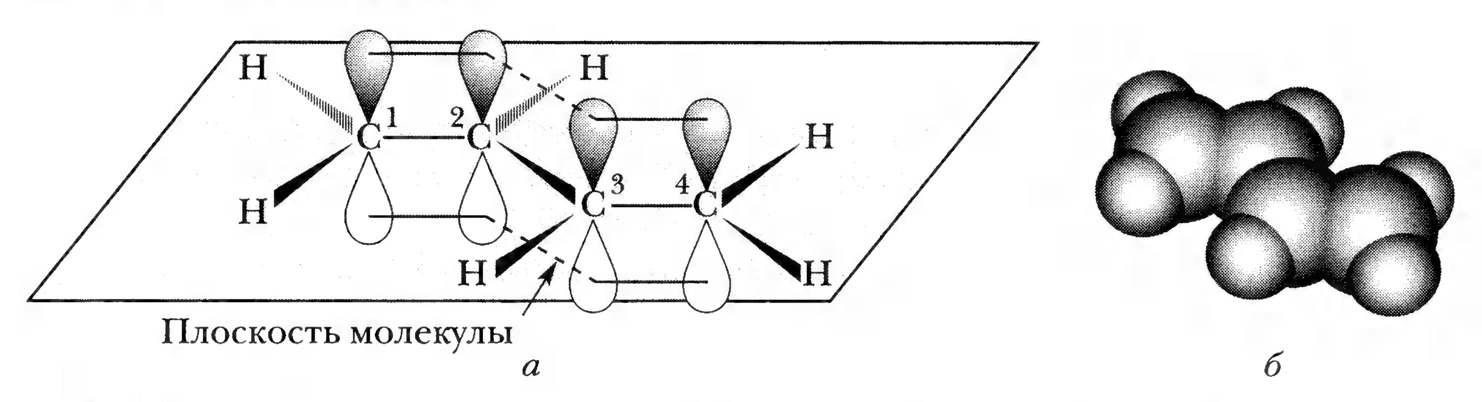


Рис. 33. Строение молекулы бутадиена-1,3: *а* — схема образования π-связей в молекуле дивинила; *б* — масштабная модель молекулы дивинила

Все четыре перекрывающиеся p-орбитали образуют единую ***π-электронную систему***. В сопряжённой системе π-электроны *делокализованы* по всем углеродным атомам. Дополнительное перекрывание p-орбиталей C_2 и C_3 углеродных атомов приводит к изменению длин углеродных связей: в бутадиене длина обеих C=C-связей равна 0,138 нм, а длина связи C—C равна 0,148 нм. (Вспомним, что длина связи C=C в алкенах равна 0,134 нм, а длина связи C—C в алканах составляет 0,154 нм.)

Специфика электронной структуры бутадиена-1,3 (перекрывание всех четырёх атомных *p*-орбиталей, т. е. наличие сопряжения) отразилась не только на его физико-химических характеристиках (тенденция к выравниванию длин связей, повышенная термодинамическая стабильность), но и на химических свойствах. Для сопряжённых диенов характерны *реакции 1,4-присоединения*, протекающие при различных условиях, их мы и рассмотрим в этом параграфе.

Физические свойства алкадиенов

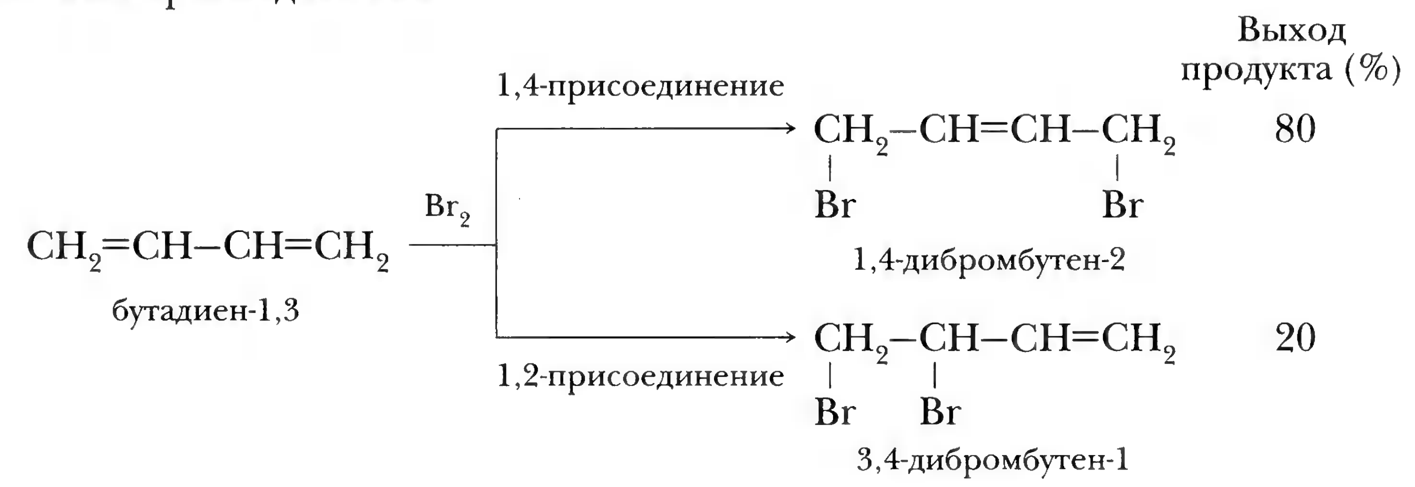
Пропадиен (аллен) $CH_2=C=CH_2$ – *газ* с температурой кипения –34,3 °C. Бутадиен-1,3 (дивинил) $CH_2=CH–CH=CH_2$ – бесцветный *газ* с резким запахом и температурой кипения –4,0 °C. 2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен) — бесцветная легкокипящая (температура кипения 34 °C) *жидкость*. Как и для других гомологических рядов, температуры кипения диеновых углеводородов растут с увеличением числа углеродных атомов в их молекулах.

Химические свойства алкадиенов

Реакции присоединения. Реакции, характерные для алкенов (углеводородов с одной двойной связью), будут иметь место и для диеновых углеводородов. Основная особенность сопряжённой системы (двойные связи чередуются через одну простую) заключается в том, что она *реагирует как единое целое*.

Например, при присоединении галогенов или галогеноводородов к бутадиену-1,3 наряду с продуктом 1,2-присоединения (по одной C=C связи) образуется продукт 1,4-присоединения (по концам сопряжённой системы) с формированием новой двойной связи между центральными атомами углерода. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в значительной мере зависит от температуры проведения реакции. При температуре –80 °C образуется смесь, содержащая 80 % продукта 1,2-присоединения и 20 % 1,4-присоединения. При более высокой температуре (40 °C) получается смесь иного состава: 80 % 1,4- и 20 % 1,2-присоединения.

Поскольку при –80 °C образуется больше продукта 1,2-присоединения, это свидетельствует о том, что он образуется быстрее. Количество веществ, выделяемых после низкотемпературного присоединения, определяется скоростями присоединения.



Рассмотрим механизм реакции бутадиена-1,3 с хлороводородом. Как и в случае других реакций электрофильного присоединения, она начинается с атаки электрофильной частицей H^+ концевого атома углерода *(по правилу Марковникова)*:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH{=}CH_2$$

π-Электроны соседней двойной связи частично компенсируют положительный заряд на центральном углеродном атоме. Образующийся катион аллильного типа имеет мезомерный характер и может быть представлен двумя соответствующими *резонансными структурами* (см. § 26, с. 140):

$$CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2$$

В 1928 г. два выдающихся немецких химика-органика Отто Пауль Дильс и Курт Альдер открыли одну из важнейших реакций органической химии. Диеновые углеводороды способны вступать в реакцию 1,4-присоединения с образованием шестичленного цикла с непредельными соединениями, кратная связь в которых активирована электроноакцепторной группой (–COOH, –CN, $-NO_2$ и др.):

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}} \rightarrow \text{цикло-}[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH]{-}C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$$

акриловый альдегид — 3-циклогексенкарбальдегид

Такие реакции получили название *диенового синтеза* или *реакции Дильса – Альдера*. Многие из продуктов диенового синтеза обладают высокой биологической активностью: используются в качестве фармацевтических препаратов, средств защиты растений. За открытие реакции диенового синтеза в 1950 г. Отто Пауль Дильс и Курт Альдер были удостоены Нобелевской премии.

Реакции полимеризации. Важнейшим свойством диенов является их способность к реакциям полимеризации, в результате которой получаются *синтетические каучуки*. Например, при полимеризации бутадиена-1,3, образуется полимер – *бутадиеновый каучук*:

$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{p,\,t} (-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-)_n$$

Основные выводы

1. В молекуле бутадиена-1,3 все атомы углерода расположены в одной плоскости и находятся в состоянии sp^2-гибридизации; все четыре p-орбитали углеродных атомов перекрываются с образованием единой системы делокализованных π-электронов.
2. Главные реакции сопряжённых диенов – 1,4-присоединение.

Ключевые понятия. Эффект сопряжения • π-Электронная система • Реакция 1,4-присоединения • Диеновый синтез

Именные реакции. Реакция Дильса – Альдера

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов, образующихся при дегидрировании 2-метилпентана, и назовите их. Укажите, к какому типу диеновых углеводородов относится каждый изомер.

◇ **2.** При сухой перегонке натурального каучука получили жидкость состава C_5H_8 с температурой кипения 34,3 °C. Как доказать, что это изопрен?

◇ **3.** Как электронная структура бутадиена-1,3 сказалась на особенностях строения его молекулы и химических свойствах?

❖ **4.** Напишите реакции окисления бутадиена-1,3: а) водным раствором перманганата калия без нагревания; б) сернокислым раствором перманганата калия при нагревании; в) озоном с последующим разложением озонида водой в присутствии цинка.

❖ **5.** Какой объём хлора (н. у.) потребуется для получения тетрахлорида $C_nH_{2n-2}Cl_4$ из 21,6 г диенового углеводорода C_nH_{2n-2}, если известно, что на образование дибромида из 16,2 г этого углеводорода израсходовано 48 г брома?

❖ **6.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепочки превращений:
а) карбид кальция → дивинил → 1,4-дибромбутан → циклобутан;
б) карбид алюминия → хлоропрен.

◆ **7.** Может ли диеновый углеводород *лимонен* (см. с. 98) – главная составная часть масел, извлекаемых из кожуры лимона, апельсина, – вступать в реакцию 1,4-присоединения? Свой ответ аргументируйте.

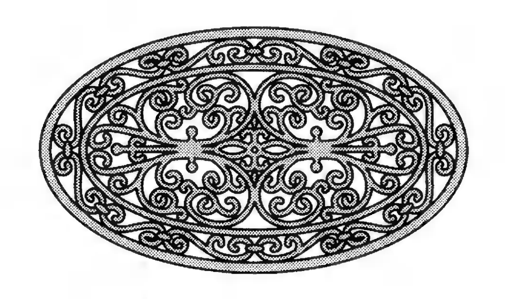
§ 24. Каучук. Резина

Все полимеры по своим свойствам можно условно разделить на *эластомеры*, *пластмассы* и *волокна*.

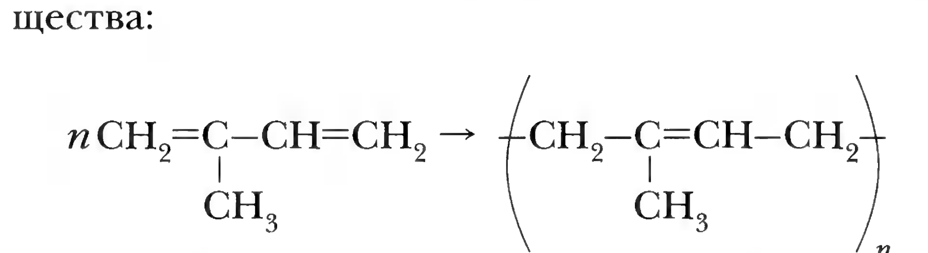
Эластомеры – материалы, способные изменять свою форму при приложении силы и восстанавливать её после снятия нагрузки. Типичными эластомерами являются каучуки и резина.

Природный и синтетические каучуки

Состав природного каучука стал известен уже во второй половине XIX в. (рис. 34). Из продуктов термического разложения природного каучука был выделен его *мономер* – изопрен (жидкость с температурой кипения 34 °C), который образовался при его деполимеризации. Полимеризация


Рис. 34. Английский коврик из натурального каучука

этого диенового углеводорода при нагревании привела к образованию каучукоподобного вещества:



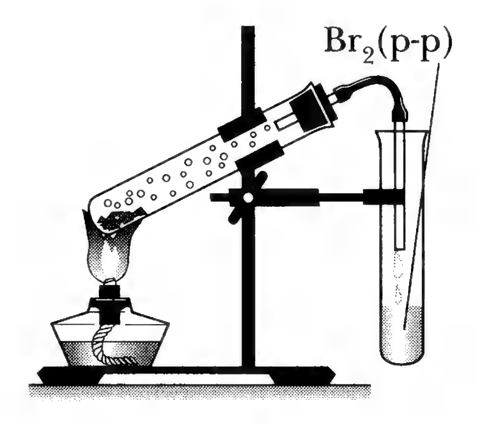


Рис. 35. Разложение каучука при нагревании

Как видно из приведённого уравнения реакции, в молекуле мономера (изопрена) и полимере (полиизопрене – каучуке) содержатся двойные связи, т. е. они являются непредельными соединениями, что легко обнаруживается качественной реакцией – взаимодействием с бромной водой. Вязкий раствор каучука в органическом растворителе обесцвечивает бромную воду. Убедимся в этом на опытах (рис. 35).

Разложение каучука при нагревании. В пробирку помещаем небольшое количество каучука, закрываем пробкой с газоотводной трубкой, закрепляем пробирку в лапке штатива так, чтобы конец газоотводной трубки был опущен в другую пробирку, охлаждаемую в стакане с водой. Нагреваем на пламени спиртовки. По появлению жидкости и газообразных веществ в охлаждаемой пробирке можно сделать вывод об образовании из высокомолекулярного (твёрдого) продукта веществ с меньшей молекулярной массой.

Испытание на непредельность продуктов разложения. К образовавшейся жидкости приливаем бромную воду или раствор перманганата калия и встряхиваем пробирку. Обесцвечивание раствора указывает на непредельный характер продуктов разложения каучука.

К началу XX в. были разработаны методы полимеризации сопряжённых диенов для получения *синтетических каучуков* общего и специального назначения.

Первый синтетический каучук – ***синтетический бутадиеновый каучук (СКБ)*** был получен в Советском Союзе С.В. Лебедевым в 1928 г.

Он уступал по своим механическим характеристикам натуральному каучуку, не мог быть использован в условиях высоких и низких температур. Причину этого удалось понять позднее.

Было установлено, что природный полиизопреновый каучук имел *цис*-расположение метиленовых групп ($-CH_2-$) при двойной связи, т. е. это каучук со строго *стереорегулярной структурой*:

$$\ldots-\begin{array}{l}H_2C\\H_3C\end{array}\!>C=C<\!\begin{array}{l}CH_2-\\H\end{array}\!\begin{array}{l}H_2C\\H_3C\end{array}\!>C=C<\!\begin{array}{l}CH_2-\\H\end{array}\!\begin{array}{l}H_2C\\H_3C\end{array}\!>C=C<\!\begin{array}{l}CH_2-\ldots\\H\end{array}$$

цис-полиизопрен

В получаемых же до этого образцах синтетического каучука элементарные звенья с *цис*- и *транс*-конфигурацией хаотически чередовались:

$$\left(-\begin{array}{l}H_2C\\H\end{array}\!>C=C<\!\begin{array}{l}CH_2-\\H\end{array}\right)_n \qquad \left(-\begin{array}{l}H_2C\\H\end{array}\!>C=C<\!\begin{array}{l}H\\CH_2-\end{array}\right)_n$$

цис-полибутадиен *транс*-полибутадиен

Полимеризация проходила не только как 1,4-присоединение, но и как 1,2-присоединение, в результате чего получался полимер с разветвлённой структурой, что обеспечивало меньшую механическую прочность полимерному материалу.

Стереорегулярности строения диеновых углеводородов удалось добиться с использованием *катализаторов Циглера — Натта*[1]. По своим свойствам синтетический изопреновый каучук (СКИ) аналогичен природному продукту. По износоустойчивости и эластичности этот полимер превосходил натуральный.

Общим недостатком углеводородных каучуков являлась их низкая термическая устойчивость, набухание и разрушение в нефтепродуктах (бензинах, маслах). Этих недостатков лишён *хлоропреновый* каучук, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена):

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \rightarrow \left(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right)_n$$

хлоропрен

Хлоропреновый каучук используется для изготовления бензо- и маслостойкой резины, трубопроводов для перекачки нефтепродуктов и относится к каучукам *специального назначения*.

Некоторые синтетические каучуки представляют собой сополимеры, т. е. полимеры, где в качестве мономеров участвуют различные соединения

---

[1] Катализаторы Циглера – Натта – это комплексные металлоорганические катализаторы, например смесь $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$.

с кратными связями. В качестве примера приведём схему получения *бутадиен-стирольного каучука* (СКБС) ***сополимеризацией*** бутадиена-1,3 с винилбензолом (стиролом):

$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + nCH(C_6H_5){=}CH_2 \rightarrow$$

бутадиен-1,3 стирол

$$\rightarrow \left(-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH_2- \right)_n$$

СКБС

Благодаря уникальной газонепроницаемости бутадиен-стирольный каучук используют для изготовления автомобильных камер, а также транспортерных лент (рис. 36).

Синтетические каучуки являются одним из основных продуктов химической промышленности.

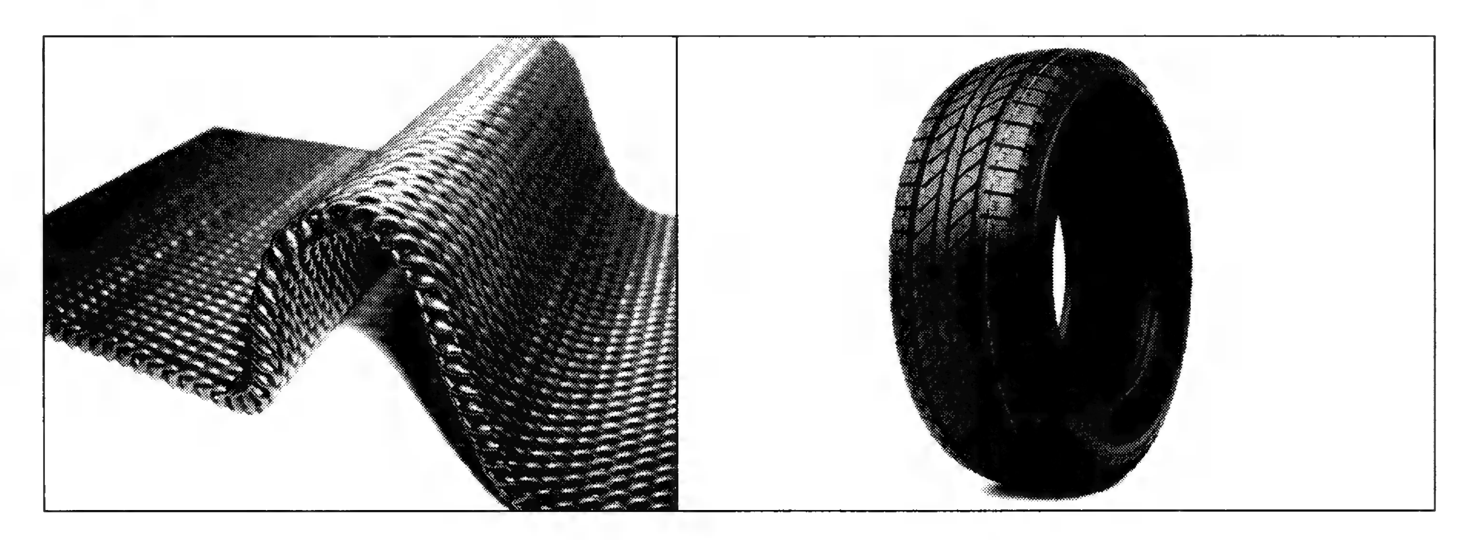


Рис. 36. Лента для транспортёра и автомобильные шины (для изготовления резины используется СКБС)

Резина

Каучук получил широкое распространение после того, как появился автомобиль. Он прочен, эластичен, более устойчив к истиранию, чем любой металл.

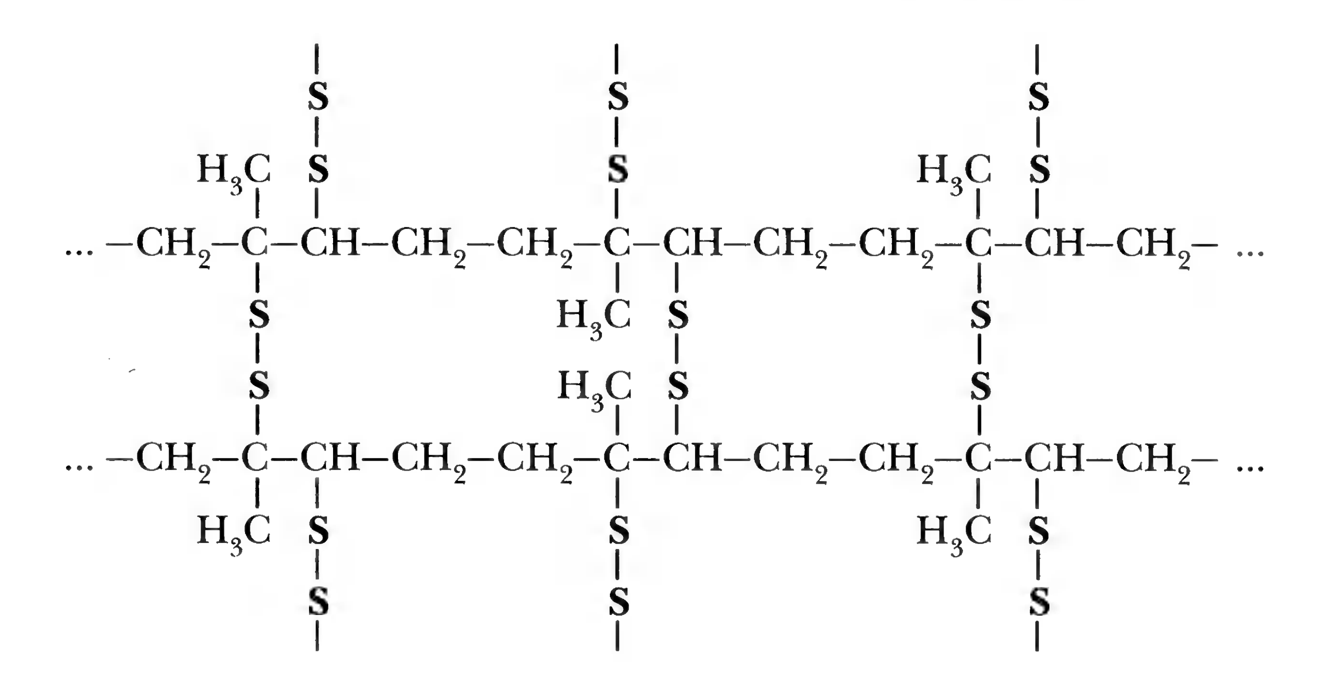
В 1839 г. американский изобретатель Чарлз Гудьир случайно обнаружил, что если сырой каучук нагреть с небольшим количеством серы, то получится продукт,

гораздо лучше выдерживающий жару и холод, – он остаётся пластичным зимой и не делается липким летом. Это вулканизированный каучук (от лат. *vulcanus* – «огонь», «пламя». В римской мифологии Вулкан – бог огня).

Каучук, как и любой углеводород, растворяется в бензине и других подобных жидкостях. Так получают *резиновый клей.*

Каучук обладает таким свойством, как *пластичность* – способность изменять свою физическую форму под действием различных внешних нагрузок. Без специальной обработки изделия из каучука не обладали достаточной прочностью, в жаркую погоду, размягчаясь, становились липкими, а на морозе – хрупкими.

При нагревании каучука с серой (*вулканизация*) отдельные полимерные цепи сшиваются между собой за счёт образования связей –S–S–:



Продукт частичной вулканизации каучука называется ***резиной***. Такой полимер имеет разветвлённую пространственную структуру и менее эластичен, чем каучук, но обладает значительно большей прочностью. При увеличении количества серы продукт вулканизации приобретает сетчатую структуру и полностью теряет эластичность. Он называется *эбонитом.* Эбонит является хорошим диэлектриком, из него изготавляют детали электрической арматуры.

Сергей Васильевич Лебедев – советский химик, академик АН СССР. Окончил в 1900 г. Петербургский университет. В 1925 г. организовал лабораторию *нефти* в Ленинградском университете, позднее преобразованную в лабораторию *синтетического каучука.*

Научные исследования С.В. Лебедева посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных соединений.



Сергей Васильевич Лебедев (1874–1934)

В 1910 г. С.В. Лебедев впервые получил образец *синтетического бутадиенового каучука*. Разработал (1926–1928 гг.) одностадийный промышленный способ получения дивинила из этилового спирта путём совмещённой каталитической реакции дегидрогенизации и дегидратации на смешанном цинкалюминиевом катализаторе. В 1928 г. полимеризацией бутадиена-1,3 под действием металлического натрия получил синтетический каучук; разработал методы получения резины и резинотехнических изделий.

Научно-исследовательскому институту синтетического каучука в 1945 г. присвоено имя С.В. Лебедева.

Основные выводы

1. Важнейшим свойством диенов является их способность к реакциям полимеризации, в результате которой получаются синтетические каучуки.
2. Мономером природного каучука является *изопрен* – 2-метилбутадиен-1,3. Природный каучук имеет *цис*-стереорегулярную структуру.
3. Процесс высокотемпературной обработки каучука серой (добавление серы до 5 %) называется *вулканизацией*.
4. *Эластомерами* называются материалы, способные изменять свою форму при приложении силы и восстанавливать её после снятия нагрузки. Типичные эластомеры – каучуки и резина.

Ключевые понятия. Бутадиеновый каучук • Вулканизация • Эластомеры • Стереорегулярная структура • Сополимеризация • Резина

Вопросы и задания

◇ **1.** Как экспериментально установить, что каучук является непредельным углеводородом?

◇ **2.** Какая реакция лежит в основе вулканизации каучука?

❖ **3.** Как различаются по свойствам каучук и резина?

❖ **4.** В чём причина недостаточной механической прочности первых образцов синтетического каучука?

❖ **5.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно синтезировать:

а) из метана – синтетический каучук бутадиеновый (СКБ);

б) из карбида кальция – синтетический каучук хлоропреновый;

в) из ацетилена – синтетический каучук изопреновый.

Глава 4

Ароматические углеводороды

§ 25. История открытия бензола

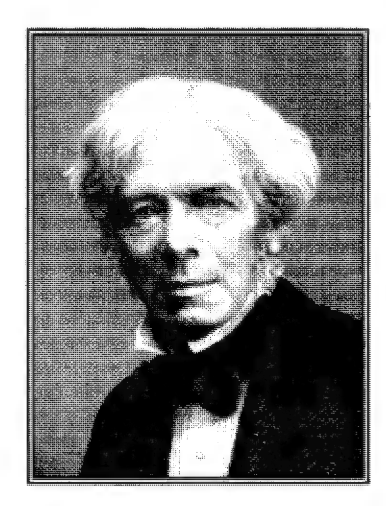
В начале XIX в. на улицах больших городов – Лондона, Петербурга, Берлина – появилось газовое освещение. Это стало возможным благодаря использованию светильного газа. Из конденсата светильного газа английский физик и химик Майкл Фарадей в 1825 г. выделил 3 г неизвестной ранее жидкости. Он подробно описал физические свойства нового соединения, установил химический состав (C_6H_6) и даже дал имя «новорождённому» – карбюрированный водород. Об этом имени скоро забыли, но вот дата рождения будущего бензола значится вполне определённо – 18 июня 1825 г.

Восемь лет спустя немецкий химик Э. Митчерлих (1794–1863) получает это же соединение при нагревании бензойной кислоты с известью и называет его бензин:

$$C_6H_5COOH \xrightarrow[CaCO_3]{CaO,\ t} C_6H_6$$

В 1837 г. французский химик-органик Огюст Лоран (1807–1853) предлагает назвать это вещество *фенолом* (от греч. *phaino* – «освещать» и лат. *ol[eum]* – «масло»). Название это не прижилось. Фенолом стали называть совсем другое соединение, а вот радикал *фенил* (C_6H_5) своим именем напоминает о первоисточнике получения бензола – светильном газе. Современное название *бензол* предложил немецкий химик Юстус Либих. Корень *«бенз»* – арабского происхождения, означает «ладан».

Майкл Фарадей – английский физик и химик, член Лондонского Королевского общества. Родился в Лондоне. Ученик знаменитого химика Г. Дэви, профессор Королевского института в Лондоне.



Майкл Фарадей (1791–1867)

М. Фарадей впервые получил в жидком состоянии хлор, сероводород, диоксиды углерода и азота, аммиак, а также арсин, фосфин, бромоводород и иодоводород, этилен; открыл бензол, выделив его из светильного газа, изучил его физические и некоторые химические свойства; первым определил состав натурального каучука; открыл законы электролиза, установил тождество гальванического электрического тока с электрическим током, получаемым иными путями,

ввёл понятия «диэлектрическая проницаемость», «электрод», «ион», «катион», «анион», «катод», «анод», «электролит», «электролиз».

Член многих академий наук и научных обществ. Иностранный член С.-Петербургской академии наук (с 1831 г.).

Физические свойства бензола

Бензол – жидкость, огнеопасная и токсичная, с характерным запахом. Неаккуратная и длительная работа с бензолом приводит к *лейкемии* (белокровию).

Температура плавления бензола 5,5 °С. Много это или мало? Много, если учесть, что его ближайший гомолог толуол $C_6H_5CH_3$ плавится при температуре примерно на 100 °С ниже. Причины этого были выяснены позднее. Аномально высокая температура плавления бензола связана с практически полной симметрией его молекулы. Симметричные молекулы компактнее упакованы в кристаллической решётке, поэтому вещества с подобной структурой имеют более высокие температуры плавления. Кипит бензол при температуре 80 °С, а толуол, как и следует веществу с бóльшей молекулярной массой, – при 111 °С.

Бензол легче воды (его плотность составляет 0,86 г/мл) и в воде не растворяется, но прекрасно смешивается с неполярными растворителями. Содержание углерода в молекуле бензола достаточно высоко – 92 % (такое же, как у ацетилена C_2H_2), поэтому горит он коптящим пламенем.

Бензол – простейший представитель *ароматических* углеводородов, или ***аренов***.

Структурные формулы бензола

Установление структурной формулы бензола затянулось на десятилетия, так как многое в химическом поведении бензола объяснить было трудно. Ненасыщенный по составу (общая формула аренов – $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$), бензол не обесцвечивал бромную воду и раствор перманганата калия, как алкены. При этом в отличие от непредельных углеводородов бензол достаточно легко вступал в реакции замещения, а не присоединения.

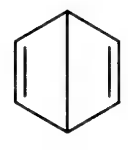
В 1865 г. немецкий химик Август Кекуле предложил изображать структурную формулу бензола как шестичленный углеродный цикл с чередующимися двойными и простыми связями (циклогексатриен):

```
        CH
     ⁄    ⫽
  HC        CH
  ‖          |
  HC        CH
     \    ⫽
        CH
```
или (бензольное кольцо)

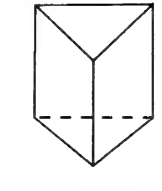
«...Я сидел и писал учебник, – вспоминал Кекуле, – но работа продвигалась плохо. Я подвинул моё кресло к камину и задремал. Снова атомы запрыгали перед

моими глазами... Длинные цепи иногда тесно группировались и поворачивались подобно змеям. Но что это? Одна из змей ухватила свой собственный хвост, и эта фигура завертелась перед моими глазами, как бы насмехаясь надо мной. Как от вспышки молнии я пробудился. Остаток ночи я провёл, обдумывая следствие из гипотезы...» Само название «ароматические» объясняется следующим обстоятельством: несколько таких соединений, выделенных из бальзамов, эфирных масел и смол, обладали приятным запахом. Их родоначальником был признан бензол, и с тех пор ароматические соединения определяли как вещества, производные от бензола или родственные ему.

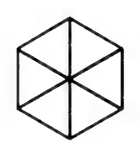
В этот период были предложены и другие возможные структурные формулы бензола: в 1871 г. – *бензол Дьюара*, в 1876 г. – *призман*, или бензол Ладенбурга, бензол Клауса.



бензол Дьюара



призман



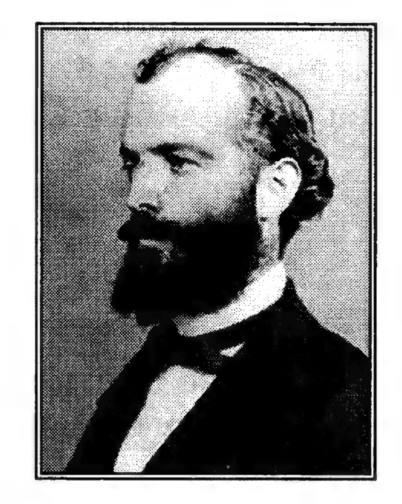
бензол Клауса

Все эти структурные формулы объединяет одна характерная особенность: углеродная цепочка замкнута в цикл, что указывает на эквивалентность шести углеродных атомов в бензольном кольце. Экспериментальные факты это подтверждали: для бензола не удавалось получить два (или более) различных монозамещённых изомера.

Фридрих Август Кекуле фон Страдониц – немецкий химик-органик. Родился в г. Дармштадте. В юношеском возрасте увлекался архитектурой, но под влиянием Ю. Либиха стал серьёзно заниматься химией. Профессор Боннского университета.

Научные интересы преимущественно сосредоточены в области теоретической органической химии и органического синтеза.

Сформулировал первоначальные положения теории валентности. Предложил структурную формулу бензола. Президент Немецкого химического общества, один из организаторов I Международного конгресса химиков в Карлсруэ (1860 г.). Иностранный член-корреспондент С.-Петербургской академии наук.



Фридрих Август Кекуле фон Страдониц (1829–1896)

Формула Кекуле и её противоречивость

Мы уже упоминали, что ***структурная формула Кекуле*** представляет собой шестичленный цикл с чередующимися двойными и одинарными связями.

Противоречивость её очевидна: присутствие двойных связей не обнаруживается с помощью качественных реакций (с бромной водой и с водным раствором перманганата калия). Таким образом, типичные реакции для непредельных углеводородов оказались не характерными для бензола. Поэтому полное отождествление реального бензола с *циклогексатриеном* (*структура Кекуле*) было бы ошибкой. Можно убедиться в этом на опытах.

Бензол как растворитель. В одну пробирку наливаем 1 мл бензола, в другую — столько же воды. В каждую пробирку добавляем по несколько капель растительного масла и встряхиваем. Масло растворится в бензоле. На бумажный фильтр наносим каплю чистого бензола, а рядом — каплю раствора жира в бензоле. Бензол испаряется полностью, а от капли раствора остаётся жирное пятно.

Отношение бензола к бромной воде и к перманганату калия. В две пробирки наливаем по 1–2 мл бензола, затем в одну из пробирок добавляем немного бромной воды. Встряхиваем пробирку. Обесцвечивания не происходит. Бром переходит в верхний слой (бензол) и окрашивает его. В другую пробирку с бензолом наливаем раствор перманганата калия. Обесцвечивания также не происходит. Это говорит о том, что в данных условиях бензол не присоединяет бром и не окисляется.

Есть возражения и другого рода: если в бензоле существуют одинарные и двойные связи, то должна иметь место изомерия 1,2-дизамещённых бензола, т. е. таких производных, в молекулах которых соседние водородные атомы при двойной или при одинарной углерод-углеродной связи замещены на какие-либо группы, например так:

X X   X X

Однако поиск таких изомеров и попытка их синтеза оказались безрезультатными: удалось получить лишь один-единственный 1,2-дизамещённый изомер.

При этом многие факты находились в соответствии со структурной формулой бензола, предложенной Кекуле. Она объясняла *эквивалентность* всех углеродных и водородных атомов в молекуле бензола и существование только одного монозамещённого производного. Кроме того, для бензола были обнаружены свойства, характерные для непредельных углеводородов: при гидрировании бензола получался циклогексан. Приведём уравнение этой реакции:

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ 180\ ^\circ C} C_6H_{12}$$

Правда в отличие от алкенов данная реакция идёт при высокой температуре (180 °C). Хорошо известная реакция – *тримеризация ацетилена* – также полностью согласуется со структурной формулой Кекуле: благодаря разрыву связей в молекулах ацетилена происходит *циклизация* с образованием шестичленного цикла, в котором двойные связи чередуются с простыми.

Наличие трёх двойных связей в молекуле бензола подтверждается и реакцией *озонолиза* с последующим осторожным разложением образовавшегося озонида водой (вспомните, как происходит озонолиз соединений, содержащих двойные связи):

$$C_6H_6 \xrightarrow{O_3,\ H_2O,\ Zn} 3\ OHC{-}CHO$$

глиоксаль

Обсуждаемая ситуация может быть представлена в виде таблицы, в которой изложены факты, подтверждающие противоречивость формулы Кекуле.

Факты *«против»* формулы Кекуле	**Формула Кекуле**	**Факты *«за»* формулу Кекуле**
1. $C_6H_6 + Br_2$(водн.) $\not\rightarrow$ 2. $C_6H_6 + KMnO_4 \not\rightarrow$ 3. 1,2-дизамещённый бензол ($C_6H_4X_2$, два варианта расположения двойных связей) Только один изомер	бензол (формула Кекуле)	1. $C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ 180\ °C} C_6H_{12}$ 2. $3\ HC{\equiv}CH \xrightarrow{C_{акт.},\ 500\ °C} C_6H_6$ 3. $C_6H_6 \xrightarrow{O_3,\ H_2O} 3\ OHC{-}CHO$

Основные выводы

1. Бензол C_6H_6 – жидкость, огнеопасная и токсичная, с характерным запахом.
2. Структурная формула бензола, предложенная А. Кекуле, представляет собой шестичленный цикл с чередующимися двойными и одинарными связями.
3. Типичные реакции для ненасыщенных углеводородов (обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия) не характерны для бензола.
4. Реакции присоединения для бензола идут в жёстких условиях.

Ключевые понятия. Арены • Структурная формула Кекуле

Вопросы и задания

◇ **1.** Какие факты согласуются со структурной формулой Кекуле, а какие ей противоречат?

❖ **2.** Бензол плавится при температуре 5,5 °С, а его ближайший гомолог толуол имеет температуру плавления –95 °С. Какое объяснение можно дать этому факту?

❖ **3.** Среди структурных формул, приписываемых бензолу, была и такая: $CH_2{=}C{=}CH{-}CH{=}C{=}CH_2$. Сколько изомеров состава C_6H_5X, $C_6H_4X_2$ и $C_6H_3X_3$ можно ожидать на основании этой формулы? Сколько изомерных производных бензола такого состава существует на самом деле?

❖ **4.** До того как Кекуле предложил свою структурную формулу бензола, в качестве возможной альтернативы обсуждалась следующая структурная формула: $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$. Запишите уравнения двух химических реакций, в которые может вступать данное соединение, но не характерных для бензола.

◆ **5.** Газ, выделившийся при сгорании смеси бензола и циклогексена, пропустили через избыток раствора гидроксида бария. При этом образовалось 35,5 г осадка. Определите массовые доли компонентов в исходной смеси, если такое же количество смеси может обесцветить 50 г бромной воды, массовая доля брома в которой 3,2 %.

§ 26. Строение молекулы бензола. Изомерия и номенклатура гомологов бензола

Существенный вклад в понимание структурной формулы бензола и его реакционной способности был сделан американским учёным Лайнусом Полингом (Нобелевская премия в области химии – 1954 г.).

Предложенная учёным ***теория резонанса*** позволила устранить некоторые противоречия кекулевской структурной формулы бензола. Основная идея этой теории заключается в следующем: каждой реальной молекуле можно приписать большее или меньшее число гипотетических структур. При этом энергия, рассчитанная для такой комбинации, будет меньше энергии для любого из частных состояний. Соединения, для которых возможны *резонансные структуры*, обычно более стабильны. Бензол может быть представлен пятью такими структурами:

Обоюдоострая стрелка – *резонансная* – не означает взаимного перехода одной структуры в другую, а указывает на независимый вклад каждой из них в реальную структуру бензола.

Но и это не решило полностью «проблемы» бензола. Теория строения органических соединений Бутлерова утверждает: каждому соединению соответствует своя (одна!) структурная формула. А бензол предлагается описать пятью структурами!

Дальнейшая эволюция теории химического строения, возникновение методов рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов, позволяющих «заглянуть» вглубь вещества, установить его строение, объяснили одну из главных загадок бензола: ненасыщенность состава его молекулы, с одной стороны, и «нежелание» вступать в реакции присоединения – с другой.

Все шесть атомов углерода в бензоле характеризуются sp^2-гибридным состоянием. Каждый атом углерода бензольного кольца образует σ-связи с участием sp^2-гибридных орбиталей с двумя соседними атомами углерода и одним атомом водорода (рис. 37, *а*). При этом у каждого углеродного атома бензольного кольца остаётся по одной негибридизованной *p*-орбитали. Оси этих орбиталей параллельны. Перекрываясь, они образуют единые π-электронные облака над и под плоскостью цикла (рис. 37, *б*).

Таким образом, нельзя говорить о чередовании простых и двойных связей в цикле: π-электронные облака *делокализованы* (равномерно распределены) по всему кольцу, обеспечивая равноценность всех С—С-связей в молекуле бензола (рис. 37, *б*).

Молекула бензола представляет собой правильный плоский шестиугольник. Длина углерод-углеродной связи в бензоле равна 0,140 нм. Это больше, чем длина двойной (0,134 нм), но меньше, чем длина простой

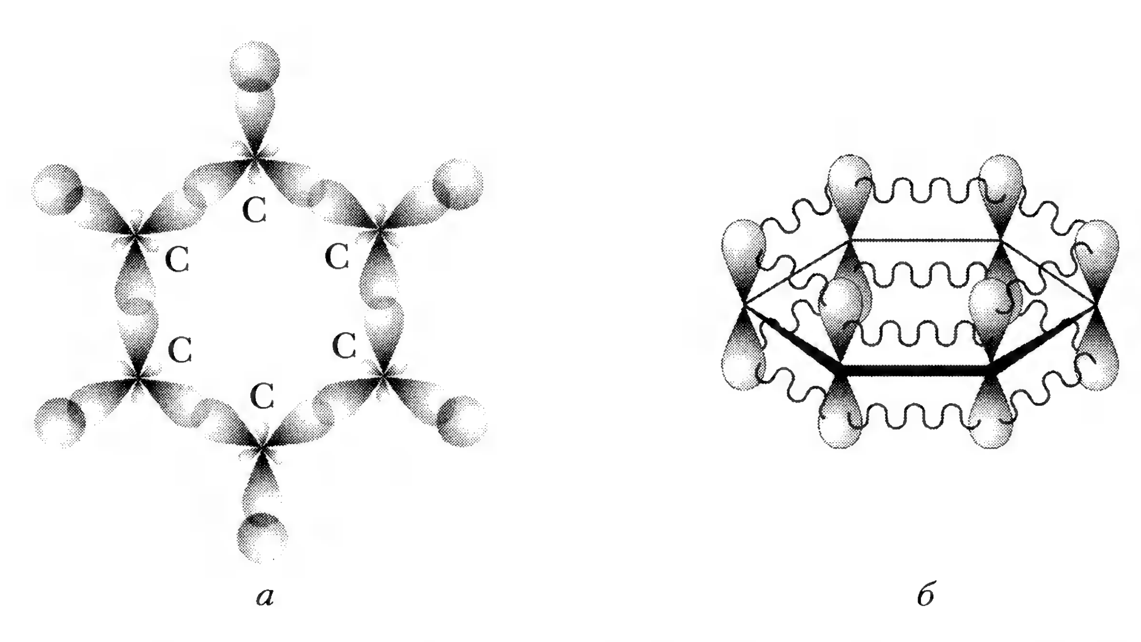


Рис. 37. Схема образования связей в молекуле бензола: *а* – σ-связи; *б* – π-связи

связи (0,154 нм). Длины С—Н-связей в молекуле бензола равны 0,108 нм. Все валентные углы равны 120°, что соответствует углу между осями sp^2-гибридных орбиталей.

С учетом равноценности углерод-углеродных связей в молекуле бензола Л. Полинг предложил изображать формулу бензола в виде правильного шестиугольника со вписанной окружностью, что символизирует делокализацию (равномерное распределение) электронной плотности по всему бензольному кольцу:

В настоящее время общепринятыми и допустимыми обозначениями структуры бензола являются и *формула Кекуле*, и *структура Полинга*.

Бензол, так же как бутадиен-1,3, является сопряжённой системой. Сопряжение приводит к ***делокализации электронной плотности*** π-электронов, что в существенной степени определяет физические и химические свойства таких систем.

Вспомните, обсуждая свойства сопряжённых диенов, мы обратили внимание на тенденцию к выравниванию длин связей, повышенную термодинамическую стабильность в сравнении с диеновыми углеводородами с изолированными двойными связями, склонность сопряжённых диенов к реакциям 1,4-присоединения. Полная делокализация π-электронов обеспечивает и молекуле бензола повышенную термодинамическую стабильность. Вот почему реакция гидрирования бензола с образованием циклогексана идёт в жёстких условиях. Это также объясняет то, что для бензола главными являются *реакции замещения*, а не присоединения. В реакциях замещения сохраняется делокализация π-электронной плотности, обеспечивающая молекуле бензола повышенную термодинамическую стабильность.

Углеводороды, имеющие подобную электронную структуру, стали называть ***ароматическими*** (и к *аромату* этот термин уже не имеет отношения). Особенностью ароматических соединений является существование единого электронного облака, охватывающего всю ароматическую систему.

Немецким химиком Эрихом Хюккелем были сформулированы требования к ароматической системе ***(правило Хюккеля)***: плоская, циклическая, сопряжённая, полиеновая система, содержащая $4n+2$ (где $n = 0, 1, 2$ и т. д.) делокализованных π-электронов. Бензол отвечает случаю $n = 1$.

Молекула бензола — особый тип сопряжённых систем. Можно ли дать количественную оценку этому сопряжению? Можно.

Известно, что гидрирование изолированной двойной связи С=С в циклогексене сопровождается тепловым эффектом 121 кДж/моль. Соответственно, тепловой эффект гидрирования трёх изолированных двойных связей в циклической структуре Кекуле должен был бы составить 3 · 121, т. е. 363 кДж/моль. На самом деле экспериментально найденное значение теплоты гидрирования бензола оказалось равным

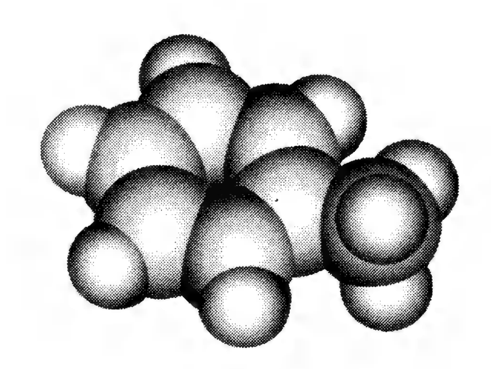


Рис. 38. Масштабная модель молекулы толуола

210 кДж/моль. Таким образом, π-электронная система бензола на 153 кДж/моль стабильнее, чем соответствующая циклическая система с тремя изолированными двойными связями. Эта разность в значениях теплот гидрирования реального бензола и гипотетического циклогексатриена получила название *энергия сопряжения*. У бензола она примерно в 10 раз превышает энергию сопряжения бутадиена.

Изомерия и номенклатура гомологов бензола

Бензол является родоначальником гомологического ряда ароматических углеводородов (аренов).

Общая формула любого члена гомологического ряда аренов $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$.

Каждый последующий гомолог отличается от предыдущего на гомологическую разность CH_2. Ближайший гомолог бензола – метилбензол, или *толуол* $C_6H_5CH_3$ (рис. 38).

Важнейшие ароматические радикалы:

$-CH_2-$

C_6H_5 – фенил $\qquad$ $C_6H_5CH_2$ – бензил

Поскольку все атомы водорода в бензоле абсолютно равноценны, у толуола изомеров нет. Однако уже для следующего гомолога – *этилбензола* – существует четыре изомера.

Чтобы их назвать, необходимо пронумеровать углеродные атомы бензольного кольца кратчайшим путём, указав положение и название заместителей. Основа названия – слово «бензол». По тривиальной номенклатуре изомерные диметилбензолы известны как *ксилолы* (от греч. *xylon* – «дерево»). Ксилолы получали при сухой перегонке древесины.

Дизамещённые изомеры могут отличаться взаимным расположением заместителей в бензольном кольце. Для заместителей, расположенных в положениях 1, 2, используют приставку ***орто-*** (от греч. *orthos* – «прямой»), 1, 3 – ***мета-*** (от греч. *meta* – «после»), 1,4 – ***пара-*** (от греч. *para* – «напротив»). Произносится «орто», «мета», «пара», а пишется *о-*, *м-*, *п-*.

Таким образом, ароматическому углеводороду состава C_8H_{10} соответствуют изомеры:

этилбензол	1,2-диметилбензол (*о*-ксилол)	1,3-диметилбензол (*м*-ксилол)	1,4-диметилбензол (*п*-ксилол)
CH_2-CH_3	CH_3 (1), CH_3 (2)	CH_3 (1), CH_3 (3)	CH_3 (1), CH_3 (4)

Если один из атомов водорода в молекуле бензола замещён на радикал винил (CH_2=CH–), образуется ароматический углеводород *стирол*. Его структурная формула:

$CH=CH_3$

Основные выводы

1. Бензол C_6H_6 – родоначальник гомологического ряда ароматических углеводородов (аренов). Общая формула любого члена гомологического ряда аренов C_nH_{2n-6}.
2. Все шесть атомов углерода в молекуле бензола лежат в одной плоскости и находятся в sp^2-гибридном состоянии. Длина связи С–С в бензоле равна 0,140 нм.
3. Полная делокализация π-электронов обеспечивает молекуле бензола повышенную термодинамическую стабильность.
4. Л. Полинг предложил изображать формулу бензола в виде правильного шестиугольника с вписанной окружностью, символизирующей делокализацию π-электронной плотности.
5. Ароматическими называются плоские, циклические, сопряжённые полиеновые системы, содержащие $4n + 2$ делокализованных π-электронов (*правило Хюккеля*).
6. Для дизамещённых производных бензола характерна позиционная изомерия (*орто-*, *мета-*, *пара-*).

Ключевые понятия. Теория резонанса • Ароматические углеводороды (арены) • Делокализация электронной плотности • Правило Хюккеля • *Орто-, мета-, пара-*изомеры

Вопросы и задания

◇ **1.** Запишите структурные формулы ароматических углеводородов, изомерных изопропилбензолу (кумолу), и дайте им название по номенклатуре ИЮПАК.

❖ **2.** В этилене, ацетилене, бензоле все атомы водорода химически эквивалентны. Какие еще могут существовать углеводороды этиленового, ацетиленового и ароматического рядов с эквивалентными водородными атомами? Приведите примеры.

❖ **3.** Напишите структурную формулу ароматического углеводорода состава C_8H_{10}, которому соответствуют только два монобромпроизводных.

❖ **4.** Назовите радикалы, формулы которых изображены ниже.

а) C_6H_5- б) $C_6H_5-CH_2-$ в) $CH_3-C_6H_4-$ (орто)

Первичным, вторичным или третичным является каждый из приведённых радикалов? Составьте их молекулярные формулы.

❖ **5.** Укажите гибридное состояние каждого углеродного атома в молекуле следующего углеводорода:

$C_6H_5-CH=CH-CH=C=CH-C\equiv C-H$

◆ **6.** Приведите примеры ароматических систем, отвечающих правилу Хюккеля, если: а) $n = 1$; б) $n = 2$.

◆ **7.** Какими фактами вы смогли бы подтвердить тезис: «Бензол и бутадиен — сопряжённые системы»?

§ 27. Химические свойства бензола

Химические свойства ароматических углеводородов — следствие их электронной структуры. Бензол и его гомологи в первую очередь вступают в *реакции замещения*, а не присоединения.

Бензол — система, богатая π-электронной плотностью, легче всего будет взаимодействовать с реагентами, имеющими дефицит электронной плотности, т. е. *электрофилами*.

Реакции ионного замещения в бензольном кольце так и называются: *реакции электрофильного замещения* — главные для бензола и его гомологов. Они проходят в присутствии катализаторов — *кислот Льюиса* ($FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$), или *протонных* кислот[1].

---

[1] Среди кислотно-осно́вных теорий важнейшими являются теория Аррениуса, теория Бренстеда — Лоури и протолитическая теория Льюиса. Напомним, что кислоты Льюиса — акцепторы пары электронов; основания Льюиса — доноры пары электронов.

Катализаторы в этих реакциях способствуют образованию электрофильных частиц (X^+), например, бромид железа(III) $FeBr_3$ действует так:

$$Br_2 + FeBr_3 \rightarrow Br^+ + [FeBr_4]^-$$

Разберём подробнее наиболее типичные реакции электрофильного замещения: *галогенирование, нитрование, алкилирование, сульфирование, ацилирование.*

Реакции электрофильного замещения

Галогенирование. Рассмотрим реакцию бромирования. Уравнение реакции бензола с бромом выглядит следующим образом:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

бромбензол

В обычных условиях, без катализатора, бензол не взаимодействует с хлором и бромом. Познакомимся на примере реакции бромирования с механизмом *электрофильного замещения.* Катализатор поляризует молекулу галогена с образованием электрофильной частицы, которая далее атакует бензольное кольцо:

$$Br{-}Br + FeBr_3 \rightarrow [\overset{\delta^+}{Br}\cdots\overset{\delta^-}{Br}\cdots FeBr_3] \rightarrow Br^+ + [FeBr_4]^-$$

Первая стадия – образование *π-комплекса* – напоминает реакцию электрофильного присоединения в алкенах. В образующемся π-комплексе катион брома в равной степени принадлежит всем углеродным атомам бензольного кольца.

Вторая стадия — самая медленная, а значит, и определяющая весь процесс в целом – образование *σ-комплекса:* атом брома занимает определённое положение в бензольном кольце, а водородный атом, который должен быть замещён, ещё не покинул своего места:

$$C_6H_6 + Br^+ \rightleftarrows C_6H_6 \rightarrow Br^+ \rightleftarrows [C_6H_6Br]^+ \rightleftarrows C_6H_5Br \rightarrow H^+ \rightleftarrows C_6H_5Br + H^+$$

π-комплекс σ-комплекс π-комплекс

При этом нарушается *ароматичность*, которая восстанавливается на следующем этапе реакции: формирование π-комплекса с уходящей частицей (H^+). Реакция завершается образованием бромбензола и бромоводорода:

$$H^+ + [FeBr_4]^- \rightarrow HBr + FeBr_3$$

Нитрование. Нитрование бензола проводят смесью концентрированных серной и азотной кислот *(нитрующей смесью)* при нагревании:

$$C_6H_6 + HNO_3\ (\text{конц.}) \xrightarrow{H_2SO_4\ (\text{конц.}),\ t} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

нитробензол

Электрофильной частицей в этой реакции является *ион нитрония* (NO_2^+), образующийся при взаимодействии азотной и серной кислот:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Получающийся нитробензол $C_6H_5NO_2$ – жидкость желтоватого цвета с запахом горького миндаля; плохо растворимая в воде, но хорошо – в спирте и бензоле.

Алкилирование – введение алкильной группы в бензольное кольцо *(реакция Фриделя – Крафтса)*.

Реакция введения алкильной группы в бензольное кольцо была осуществлена впервые в 1877 г. французским химиком Шарлем Фриделем и американцем Джеймсом Крафтсом.

Для алкилирования ароматических соединений можно использовать *алкилгалогениды*, *алкены*, *спирты*. Алкилирование спиртами и алкенами находит промышленное применение при синтезе ароматических углеводородов.

Установлено, что при алкилировании *н*-алкилгалогенидами с числом углеродных атомов в алкильном радикале большим двух реакция сопровождается *изомеризацией* промежуточно образующихся карбокатионов: менее стабильные превращаются в более стабильные.

Так, при взаимодействии бензола с пропилхлоридом основным органическим продуктом будет изопропилбензол, а не пропилбензол:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CH(CH_3){-}CH_3 + HCl$$

изопропилбензол

Образующийся первоначально нестабильный *первичный* катион (пропильный) изомеризуется в термодинамически более стабильный – *вторичный* (изопропильный), который далее и атакует бензольное кольцо:

$$CH_3CH_2CH_2Cl + \underset{}{\overset{AlCl_3}{\rightleftarrows}} CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 + [AlCl_4]^-$$

пропилхлорид — первичный катион

$$\upharpoonleft\downharpoonright$$

$$CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3$$

вторичный катион

Ацилирование. В реакции ацилирования в бензольное кольцо вводится ацильная группа R—CO—.

Ацилирующими агентами обычно выступают *ангидриды* или *галогенангидриды карбоновых кислот*. Приведём их структурные формулы в общем виде:

$$\begin{matrix} R{-}C{\overset{\displaystyle O}{\lessgtr}} \\ \quad\ \ O \\ R{-}C{\underset{\displaystyle O}{\lessgtr}} \end{matrix} \qquad\qquad R{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow\!\!\!\!= O}{\searrow Hal}$$

ангидрид — галогенангидрид

В качестве катализатора используется хлорид алюминия $AlCl_3$, который способствует образованию электрофильной частицы – катиона ацилия (RCO^+). В результате реакции ацилирования получают ароматические кетоны. Например, взаимодействие бензола с уксусным ангидридом в присутствии $AlCl_3$ приводит к образованию метилфенилкетона (ацетофенона):

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-CH_3}} + CH_3COOH$$

уксусный ангирид — метилфенилкетон (ацетофенон)

Сульфирование. Сульфирование бензола проводят концентрированной серной кислотой (или олеумом) при нагревании. Образуется *бензолсульфокислота*:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \underset{}{\overset{SO_3}{\rightleftarrows}} C_6H_5{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}OH + H_2O$$

бензолсульфокислота

Электрофильной частицей служит SO_3 или его протонированная форма HSO_3^+. В отличие от других реакций электрофильного замещения реакция сульфирования является *обратимой*.

Реакции присоединения

Реакции присоединения с участием бензольного кольца проходят значительно труднее (при высоких температурах или при облучении). Это связано с высокой устойчивостью ароматической системы, которая в реакциях этого типа разрушается.

Гидрирование. Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит в *жёстких условиях* при температуре 180 °C:

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ t,\ p} C_6H_{12}$$

циклогексан

Промежуточные продукты – циклогексадиен и циклогексен – выделить не удаётся, поскольку они гидрируются быстрее, чем сам бензол.

Радикальное галогенирование. Бензол взаимодействует с хлором при облучении с образованием *гексахлорциклогексана* (*гексахлорана*):

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{t,\ h\nu} C_6H_6Cl_6$$

гексахлорциклогексан

Основные выводы

1. Для бензола наиболее характерны реакции электрофильного замещения (S_E): галогенирование, алкилирование, нитрование, сульфирование, ацилирование.
2. Реакции S_E проходят в присутствии катализаторов: *кислот Льюиса* ($FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$), или протонных кислот.
3. Реакция алкилирования бензольного кольца сопровождается изомеризацией промежуточно образующихся карбокатионов.
4. Реакции присоединения с участием бензольного кольца идут при высоких температурах или при облучении.

Ключевые понятия. Электрофильное замещение • Кислоты Льюиса • Нитрующая смесь • Алкилирование • Ацилирование

Именные реакции. Реакция Фриделя – Крафтса

Вопросы и задания

◇ **1.** Запишите уравнения реакций бензола, циклогексана и циклогексена с бромом. Обсудите механизм реакции в каждом случае.

◇ **2.** Бензол массой 11,4 г обработали бромом массой 56 г. В результате реакции образовалась смесь бромопроизводных. Вычислите мольные доли арилбромидов в образовавшейся смеси продуктов реакции.

◇ **3.** Почему при каталитическом алкилировании бензола изобутилхлоридом основным продуктом реакции является *трет*-бутилбензол, а не изобутилбензол? Напишите уравнение реакции и обсудите её механизм.

❖ **4.** Предложите различные схемы получения пропилбензола из бензола и любых неорганических реагентов.

❖ **5.** Почему циклооктатетраен, образующийся при тетрамеризации ацетилена и имеющий подобно молекуле бензола циклическую структуру с чередующимися двойными и простыми связями, в отличие от бензола легко вступает в реакции присоединения?

❖ **6.** Концентрированная серная кислота используется в реакциях нитрования и сульфирования бензола. Какую роль она играет в каждой из этих реакций?

◆ **7.** В результате бромирования 12 г ароматического углеводорода получены монобромпроизводное ароматического углеводорода и бромоводород массой 8,1 г. Установите молекулярную формулу углеводорода и составьте структурные формулы трёх его изомеров, соответствующих условию задачи.

◆ 8. Порцию бензола объёмом 39 мл обработали бромом. В результате реакции образовался бромбензол и бромоводород. Вычислите объём 10 %-го раствора гидроксида калия, который потребуется для нейтрализации образовавшегося бромоводорода. Плотность бензола примите равной 0,8 г/см^3, а плотность раствора гидроксида калия – 1,05 г/см^3.

§ 28. Химические свойства гомологов бензола. Методы синтеза аренов

Гомологи бензола можно рассматривать как производные бензола, в молекуле которого атом водорода замещён на алкильную группу, поэтому их называют *алкилбензолы*.

В молекулах гомологов бензола (аренов) атомов углерода имеют различное состояние гибридизации: в ароматическом кольце – sp^2 и в алкильном радикале – sp^3.

Таким образом, арены должны проявлять как свойства ароматических углеводородов (*реакции электрофильного замещения, S_E*), так и свойства алканов (*реакции радикального замещения, S_R*).

Поведение алкилбензолов в химических реакциях – прекрасное подтверждение положения теории строения органических соединений о взаимном влиянии атомов в молекулах.

Взаимное влияние атомов в молекулах гомологов бензола

Рассмотрим **влияние алкильного радикала на бензольное кольцо** в молекуле *пропилбензола*. В чём же заключается такое влияние? Рассмотрите структурную формулу пропилбензола:

$CH_2-CH_2-CH_3$

δ⁻ δ⁻ δ⁻

пропилбензол

Электрофильное замещение в пропилбензоле происходит легче, чем в бензоле, что объясняется *донорным электронным эффектом (+I-эффектом)* пропильной группы: алкильный заместитель увеличивает общую электронную плотность в бензольном кольце, облегчая атаку электрофильного реагента и направляя новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения.

Знак «δ^-» обозначает повышенную электронную плотность в *орто- и пара*-положениях в бензольном кольце. Например, при бромировании пропилбензола в присутствии катализатора (S_E) образуется смесь *орто*- и *пара*-бромпропилбензолов:

$$2\,C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 + 2Br_2 \xrightarrow[-\,2HBr]{FeBr_3} o\text{-}Br-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3 + n\text{-}Br-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3$$

о-бромпропилбензол

п-бромпропилбензол

Бензольное кольцо также влияет на реакционную способность алкильного радикала, связанного с ним.

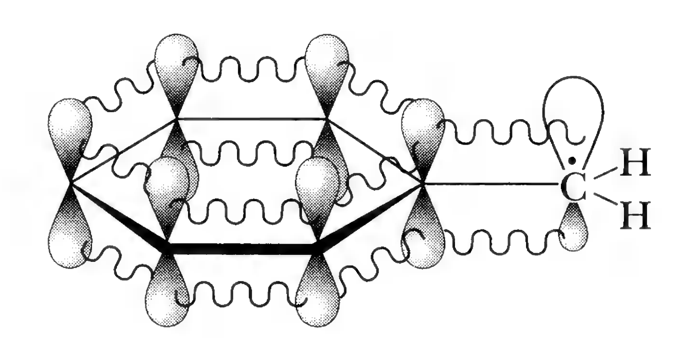
При радикальном галогенировании (S_R) замещение водородного атома происходит исключительно по α-углеродному атому (ближайшему к бензольному кольцу) боковой цепи:

$$C_6H_5-\overset{\alpha}{C}H_2-CH_2-CH_3 + Br_2 \xrightarrow[-\,HBr]{h\nu} C_6H_5-CH(Br)-CH_2-CH_3$$

бромпропилбензол

Замещение идёт в α-положение, так как образующийся на промежуточном этапе радикал $C_6H_5{-}CH_2^{\bullet}$ *(радикал бензильного типа)* наиболее стабилен.

Стабильность его обусловлена делокализацией неспаренного электрона с участием π-системы бензольного кольца:



Именно поэтому радикальное замещение в пропилбензоле происходит легче, чем в пропане:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\,HBr]{Br_2,\ h\nu} CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

2-бромпропан

Образующийся в этом случае изопропильный радикал ($CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3$) уступает по стабильности бензильному ($C_6H_5{-}\dot{C}H_2$).

Взаимное влияние атомов в молекулах на примере гомологов бензола обнаруживается и в *реакции окисления* при нагревании. Бензол и алканы не обесцвечивают раствор $KMnO_4$. Гомологи же бензола окисляются раствором перманганата калия. Окисление идёт по α-углеродному атому с образованием бензойной кислоты и соответствующей карбоновой кислоты, ароматическое кольцо при этом не затрагивается:

$$C_6H_5{-}CH_2 \,\vdots\, {-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\,K_2SO_4,\ -\,MnSO_4,\ -\,H_2O]{KMnO_4,\ H_2SO_4} C_6H_5{-}C\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown OH\end{matrix} + CH_3{-}C\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

бензойная кислота; уксусная кислота

Ориентационные эффекты заместителей

Если в реакцию электрофильного замещения (S_E) вступает не сам бензол, а его монозамещённое производное, первоначальное равномерное распределение π-электронной плотности в бензольном кольце нарушается, меняется реакционная способность ароматического кольца в реакциях (S_E).

Природа заместителя определяет дальнейшую ориентацию новой группы. Заместители в бензольном кольце можно подразделить на *орто-пара*-ориентанты (их ещё называют донорными или заместителями I рода) и *мета*-ориентанты (акцепторные, или заместители II рода).

Донорные заместители. Заместители, обладающие донорным эффектом, облегчают реакцию электрофильного замещения, обеспечивают «приток» электронной плотности к бензольному кольцу, тем самым активируя его (причём в большей степени в *орто- и пара*-положениях). Примерами *орто-пара*-ориентантов являются: алкильные группы (CH_3–, C_2H_5– и др); –OH; $-NH_2$; –OR; $-NR_2$; галогены.

X

δ⁻ δ⁻

δ⁻

Акцепторные заместители. Акцепторные заместители, оттягивая электронную плотность с бензольного кольца, наоборот, затрудняют дальнейшее замещение, дезактивируя ароматическое кольцо в реакциях электрофильного замещения (причём в меньшей степени в *мета*-положениях). К *мета*-ориентантам относятся группы: $-NO_2$; –COOH; –COH; $-SO_3H$.

Y

δ⁻ δ⁻

Реакции электрофильного замещения для таких производных проходят труднее, чем с незамещённым бензолом, и атаке подвергается *мета*-положение:

$$C_6H_5NO_2 + HNO_3\ (\text{конц.}) \xrightarrow{H_2SO_4\ (\text{конц.}),\ t} C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$$

Алкильные группы являются *слабыми* ориентантами, а гидроксильные (–OH) и амино-группы ($-NH_2$) – *сильными*.

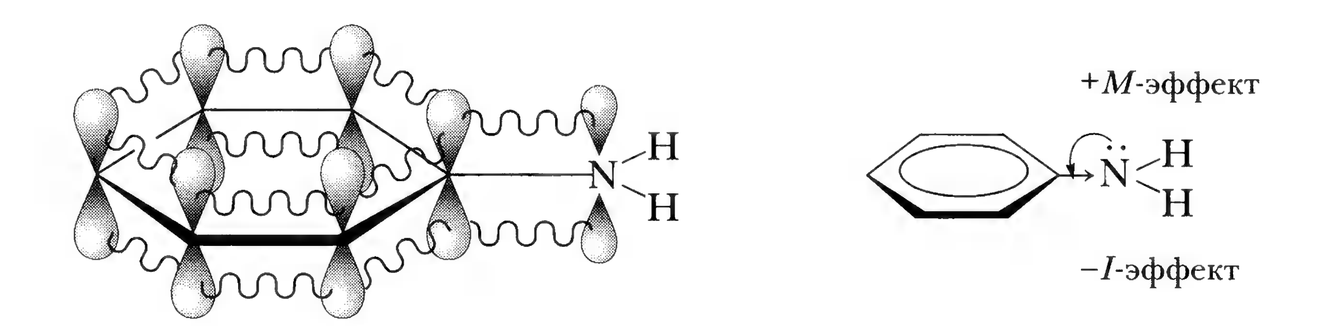
Так, при бромировании толуола образуются два органических продукта: *орто-* и *пара*-бромтолуолы:

$$2\,C_6H_5CH_3 + 2Br_2 \xrightarrow[-\,2HBr]{FeBr_3} o\text{-}BrC_6H_4CH_3 + p\text{-}BrC_6H_4CH_3$$

о-бромтолуол

п-бромтолуол

Донорный эффект гидроксильной (–OH) и аминогруппы ($-NH_2$) обусловлен *p*-,π-сопряжением (+*M*-эффект): неподелённая электронная пара атомов азота и кислорода вступает в сопряжение с π-электронной системой бензольного кольца (происходит обобществление электронов). При этом +*M*-эффект больше –*I*-эффекта:



Атака электрофильного реагента идёт в *орто-* и *пара*-положения бензольного кольца:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \longrightarrow 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2\downarrow + HBr$$

Атомы галогенов обладают отрицательным индуктивным *(–I)* и положительным мезомерным *(+M)* эффектами. Однако в этом случае –*I*-эффект больше +*M*-эффекта. Являясь также *орто-пара*-ориентантами, атомы галогенов дезактивируют ароматическое кольцо: реакция электрофильного замещения проходит труднее, чем с незамещённым бензолом:

$$C_6H_5Br + Br_2 \xrightarrow[-\,HBr]{FeBr_3} o\text{-}C_6H_4Br_2 + p\text{-}C_6H_4Br_2$$

Правила ориентации позволяют предсказать преимущественное направление реакции и преобладание того или иного изомера в продуктах реакции. В принципе в продуктах многих реакций электрофильного замещения могут одновременно содержаться все возможные позиционные изомеры: *орто*-, *мета*- и *пара*-, однако соотношение их будет заметно отличаться. Следует учитывать, что объёмные заместители затрудняют атаку в *орто*-положения. Так, в случае бромирования *трет*-бутилбензола основным продуктом(с выходом более 90 %) является *п*-бром-*трет*-бутилбензол. Уравнение этой реакции:

$$C_6H_5-C(CH_3)_3 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} p\text{-}Br-C_6H_4-C(CH_3)_3 + HBr$$

Получение аренов

1. Каталитическое дегидрирование углеводородов нефти. Важнейшими *природными источниками* ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть. Ароматизация нефти включает процессы циклизации и дегидрирования. Предельные углеводороды (от C_6 и далее), циклогексан и его алкилзамещённые дегидрируются при пропускании над нагретым до 300 °C платиновым катализатором. Приведём примеры таких реакций:

$$\underset{\text{гептан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{Cr_2O_3,\ 450\ ^\circ C} C_6H_5-CH_3 + 4H_2$$

$$\underset{\text{циклогексан}}{C_6H_{12}} \xrightarrow[-\ 3H_2]{Pt,\ t} C_6H_6$$

Существуют и другие пути получения аренов.

2. Декарбоксилирование бензойной кислоты.

$$\underset{\text{бензойная кислота}}{C_6H_5-COOH} \xrightarrow[-\ CaCO_3,\ -\ H_2O]{Ca(OH)_2,\ t} C_6H_6$$

3. Реакция алкилирования (*реакция Фриделя — Крафтса*). Эта реакция служит для получения гомологов бензола:

$$C_6H_6 + R{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}R + HCl$$

4. Тримеризация алкинов (*реакция Бертло — Зелинского*). В результате этой реакции получается бензол или его гомологи:

$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{C_{акт.},\ 500\ ^\circ C} C_6H_6$$

ацетилен

$$3CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ p,\ кат.} C_6(CH_3)_6$$

бутин-2 гексаметилбензол

Основные выводы

1. Гомологи бензола проявляют свойства ароматических углеводородов *(реакции электрофильного замещения S_E)* и алканов *(реакции радикального замещения S_R)*.
2. Заместители, обладающие *донорным* эффектом, облегчают реакцию электрофильного замещения и являются *орто-пара*-ориентантами.
3. Заместители, обладающие *акцепторным* эффектом, затрудняют реакцию электрофильного замещения и являются *мета*-ориентантами.
4. Алкильные заместители, обладая $+I$-эффектом, активируют бензольное кольцо и ориентируют дальнейшее замещение в *орто-* и *пара*-положения.
5. Реакция радикального галогенирования гомологов бензола идёт преимущественно в α-положение.

Ключевые понятия. *Орто-, пара-, мета*-ориентанты • α-Галогенирование • Радикал бензильного типа

Вопросы и задания

❖ 1. Восстановите левые части уравнений реакций по известным продуктам этих реакций:

а) $\rightarrow C_6H_6 + 3H_2$

б) $\rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$

в) $\rightarrow C_6H_5Br + HBr$

г) → $C_6H_5CH_3 + HBr$

д) → (1-этил-2,4-дибромбензол: бензольное кольцо с заместителями C_2H_5, Br, Br) + 2HBr

е) → $C_6H_5-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH_3$ + HBr

◇ **2.** Галогенирование хлорбензола и фенола идёт в *орто-* и *пара-*положения, причём если гидроксильная группа облегчает реакцию электрофильного замещения в бензольном кольце, то атом галогена, наоборот, затрудняет. Почему?

◇ **3.** Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно из карбида алюминия получить 2,4,6-тринитротолуол. Дайте названия реакциям и веществам, которые образовались в результате превращений, укажите условия реакций.

◇ **4.** Предложите метод синтеза *п-*бромбензойной кислоты, используя в качестве исходного соединения *н-*гептан и любые неорганические реагенты.

◆ **5.** Если в ароматическом кольце присутствует заместитель I рода, то в продуктах реакции согласно статистическому распределению (два *орто-*положения и одно *пара-*положение) должно было бы образоваться 66,7 % *орто-*изомера и 33,3 % *пара-*изомера. Однако обычно *пара-*изомера образуется больше, чем рассчитано теоретически. Почему?

◆ **6.** Определите строение углеводорода состава C_8H_6, если известно, что он обесцвечивает бромную воду, даёт осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует бензойную кислоту. Запишите уравнения химических реакций, обсуждаемых в задаче.

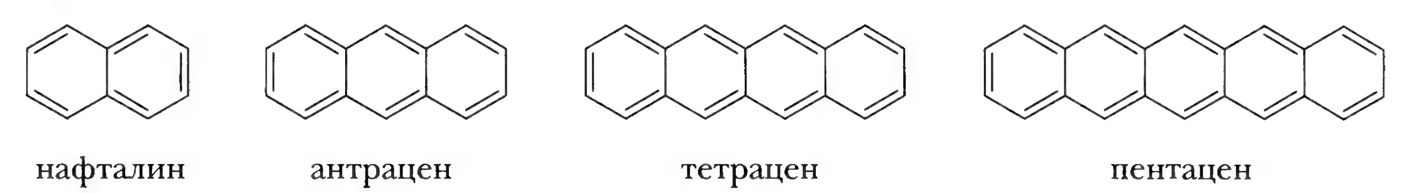
◆ **7.** Известно, что заместители в бензольном кольце в зависимости от присущих им электронных эффектов делятся на две группы: заместители I рода (*орто-*, *пара-*ориентанты) и II рода (*мета-*ориентанты). Именно в эти положения ароматического кольца «направляется» новая группа. Если в бензольном кольце уже находятся два заместителя, то в зависимости от их взаимного расположения возможны две ситуации: согласованная и несогласованная ориентация. Проиллюстрируйте сказанное на примере *орто-*, *мета-* и *пара-*нитрофенолов.

◆ **8.** В случае несогласованной ориентации местоположением новой группы «руководит» сильный (донорный) заместитель. На примере изомерных нитрофенолов напишите возможные продукты их электрофильного бромирования (см. § 39).

§ 29. Конденсированные ароматические углеводороды*

Многоядерные ароматические соединения

К ароматическим углеводородам относятся также соединения, содержащие несколько бензольных колец. Если в молекулах таких соединений есть общая грань (углерод-углеродная связь), они называются *конденсированными ароматическими* углеводородами. Приведём формулы таких углеводородов:



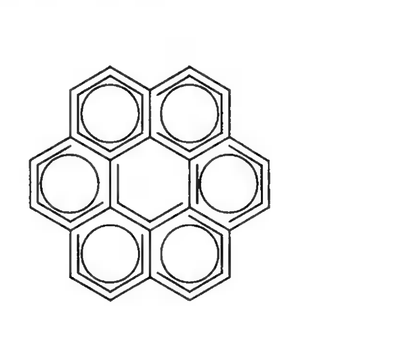
Начиная с тетрацена они изменяют окраску с добавлением в их структуру следующего бензольного кольца (*тетрацен* – жёлто-оранжевые кристаллы; *пентацен* – сине-фиолетовые кристаллы и т. д.). Особенностью их строения является наличие подвижной системы π-электронов. Тетрацен и пентацен могут быть использованы в качестве *органических полупроводников*.

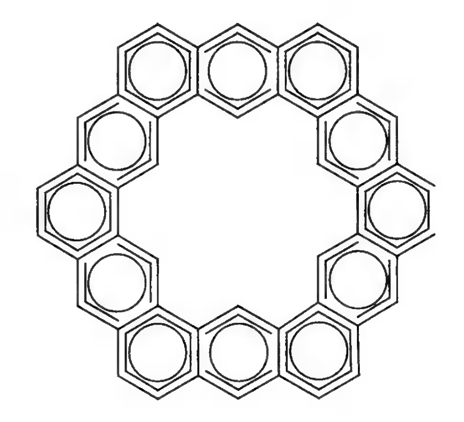
В сланцевой смоле, в каменном угле обнаружен 3,4-бензопирен, являющийся сильным канцерогеном. Его формула:

3,4-бензопирен

Содержание этого крайне опасного химического соединения в указанных природных объектах (например, в саже) достигает 1,5 %. Вот почему заболевания раком кожи были так распространены среди трубочистов.

За последние годы синтезирован класс *циркулленов*, представляющих собой серию конденсированных углеводородов, бензольные кольца которых расположены «ромашкой».





циркуллены

Большое практическое значение среди конденсированных ароматических соединений имеют *нафталин* и *антрацен*.

Остановимся на этом подробнее.

Нафталин – бесцветное кристаллическое вещество, которое плавится при температуре 80 °C и кипит при 218 °C. Он практически не растворяется в воде, но при этом хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Основной промышленный метод получения нафталина – выделение его из каменноугольной смолы.

Молекула нафталина содержит два бензольных ядра, которые имеют два общих углеродных атома, называемых *узловыми* (9, 10). При узловых углеродных атомах нафталина отсутствуют водородные атомы. Ближайшие к ним атомы углерода 1, 4, 5, 8 обозначают буквой α, а углеродные атомы 2, 3, 6, 7 – β. Приводим формулу нафталина:

α α
8 1
β 7 9 2 β
β 6 10 3 β
5 4
α α

Молекула нафталина отвечает всем условиям ароматичности, однако в отличие от бензола не имеет полной делокализации π-электронной плотности, что характерно для любой конденсированной системы. Поэтому длина связей между атомами углерода в нафталине уже несколько отличается от таковых связей в молекуле бензола.

Сравним энергии сопряжения бензола, нафталина и антрацена. Они составляют 151, 255, 351 кДж/моль соответственно. Сопоставив эти значения, видим, что энергия сопряжения конденсированных аренов меньше суммы двух (для нафталина) или трёх (для антрацена) бензольных колец.

Именно по этой причине для нафталина и других конденсированных ароматических углеводородов реакции электрофильного замещения идут в более *мягких* условиях. Легче осуществляются также реакции присоединения и окисления.

В большинстве случаев реакции электрофильного замещения в молекуле нафталина идут в α-положения.

Бромирование нафталина осуществляют бромом в уксусной кислоте при температуре 40 °C. Образуются два монозамещённых продукта – 1-бром- и 2-бромнафталины в соотношении 99 : 1.

$$C_{10}H_8 + Br_2 \xrightarrow[-\,HBr]{CH_3COOH,\ 40\ ^\circ C} C_{10}H_7Br$$

1-бромнафталин

Нитрование. Нафталин нитруется азотной кислотой в уксусном ангидриде при незначительном нагревании либо смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь) при комнатной температуре. Образуется α-*нитронафталин*.

$$C_{10}H_8 + HNO_3(\text{конц.}) \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\ (\text{конц.})} C_{10}H_7NO_2$$

α-нитронафталин

Сульфирование нафталина является крайне интересной реакцией, потому что характер образующегося продукта зависит от температуры реакции.

Сульфирование концентрированной серной кислотой при 80 °С идёт с образованием α-изомера – нафталин-1-сульфоновой кислоты. Повышение температуры реакции до 160–180 °С приводит к соответствующему β-изомеру – нафталин-2-сульфоновой кислоте. При этом если нагреть нафталин-1-сульфоновую кислоту до этих же температур, она полностью изомеризуется в β-изомер. Следовательно, последний является более стабильным изомером *(термодинамически контролируемый продукт)*, нафталин-1-сульфоновая кислота образуется с большей скоростью *(кинетически контролируемый продукт)*:

$$C_{10}H_7SO_3H \xleftarrow[-H_2O]{H_2SO_4\ (\text{конц.})\ 160\ ^\circ C} C_{10}H_8 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\ (\text{конц.})\ 80\ ^\circ C} C_{10}H_7SO_3H$$

нафталин-2-сульфоновая кислота

нафталин-1-сульфоновая кислота

160 °С, Н

Если в одном из колец находится активирующий, донорный заместитель (например, CH_3, C_2H_5 и т. д.; $-OH$, $-NH_2$), то новая электрофильная частица будет вступать в это же (активированное) ароматическое кольцо. Замещение происходит преимущественно в α-положение.

Напротив, если с одним из бензольных колец нафталина связан акцепторный, дезактивирующий заместитель (например, $-NO_2$, $-COOH$, $-SO_3H$), электрофильный агент атакует незамещённое кольцо (т. е. недезактивированное). Замещение также происходит в α-положение.

Восстановление нафталина. При каталитическом восстановлении нафталина образуются *тетралин* и *декалин*, которые широко используются в качестве растворителей:

H_2, Ni, 150 °C → тетралин; H_2, Ni, 200–300 °C → декалин

тетралин декалин

Окисление нафталина. Окисление нафталина в жёстких условиях, при высоких температурах и в присутствии катализатора оксида ванадия (V) V_2O_5 приводит к образованию *фталевого ангидрида*, при гидролизе которого получается двухоснóвная ароматическая кислота – *фталевая*:

O_2, V_2O_5, 400 °C

фталевый ангидрид фталевая кислота

Ближайший конденсированный линейный аналог нафталина – *антрацен* – легко окисляется в положениях-9,10 с образованием антрахинона:

CrO_3, CH_3COOH

антрацен антрахинон

Соединения нафталина и антрацена нашли применение в производстве красителей. *Антрахинон* – сырьё для синтеза антрахиноновых красителей. Один из них – природный краситель *ализарин* – известен ещё с древнейших времён.

ализарин

§ 30. Синтезы на основе бензола

Более 50 % производимого в мире бензола расходуется на получение *стирола*, которое осуществляется каталитическим дегидрированием этилбензола.

Образующийся при гидрировании бензола циклогексан идёт на производство адипиновой кислоты $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ и гексаметилендиамина $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$, из которых получают *найлон (нейлон)*[1]. Примерно 15 % бензола расходуется на производство *фенола*, значительное количество которого используется при производстве пластмасс. Около 5 % мирового производства бензола идёт на получение нитробензола, из которого далее получают *анилин*, являющийся основой красителей. Хлорпроизводные бензола используются в качестве химических средств защиты растений.

Пути синтезов на основе бензола можно проследить на схеме (рис. 39).

Основные выводы

1. К ароматическим углеводородам относятся также соединения, содержащие несколько бензольных колец. Если в молекулах таких соединений есть общая грань, они называются *конденсированными* ароматическими углеводородами (нафталин, антрацен и т. д.).
2. Молекула нафталина отвечает всем условиям ароматичности, однако не имеет полной делокализации π-электронной плотности, характерной для бензола. Длины связей между атомами углерода в нафталине уже несколько отличаются.
3. Для нафталина и других конденсированных ароматических углеводородов реакции электрофильного замещения идут в более мягких условиях.
4. Если в одном из колец нафталина находится активирующий, донорный заместитель (например, CH_3, C_2H_5 и т. д.; $-OH$, $-NH_2$), то новая электрофильная частица будет вступать в это же (активированное) ароматическое кольцо. Замещение происходит преимущественно в α-положение.
5. Соединения нафталина и антрацена нашли применение в производстве красителей.

Ключевые понятия. Конденсированные ароматические углеводороды • Нафталин • Антрацен

Вопросы и задания

❖ **1.** Какие углеводороды называют конденсированными ароматическими углеводородами?

◇ **2.** Докажите, что молекула нафталина отвечает всем критериям ароматичности.

---

[1] Найлон; нейлон *(nylon)* – распространёенное торговое название полиамидных волокон. Образовано от названий городов *New York* и *London*.

Синтезы на основе бензола

Рис. 39. Синтезы на основе бензола

◇ **3.** Почему реакции электрофильного замещения, окисления и присоединения в конденсированных аренах осуществляются в более мягких условиях, чем для бензола?

◇ **4.** Осуществите цепочку превращений: оксид кальция → карбид кальция → → ацетилен → бензол → изопропилбензол → бензойная кислота. Укажите условия проведения реакций.

◇ **5.** Объясните, почему при УФ-облучении 1 моль бензола реагирует с 3 моль хлора без образования хлороводорода, а в присутствии хлорида железа(III) 1 моль бензола реагирует с 1 моль хлора с выделением хлороводорода.

❖ **6.** При пропускании 6,72 л ацетилена (н. у.) над раскалённым углём в качестве катализатора образуется вещество, горящее коптящим пламенем. Какое это вещество и какова его масса, если выход продукта реакции составил 75 %?

§ 31. Природные источники углеводородов

Наиболее важными источниками углеводородов являются *природные* и *попутные нефтяные газы, нефть, каменный уголь.*

Природный и попутный нефтяные газы

Запасы природного газа на нашей планете очень велики (примерно 10^{15} м^3). Основным его компонентом является метан. Наряду с метаном в природном газе содержатся незначительные количества этана, пропана, бутана. При этом чем выше относительная молекулярная масса углеводорода, тем меньше его содержание.

При сгорании природного газа выделяется много теплоты, поэтому он служит энергетически эффективным и дешёвым топливом в котельных установках, доменных, мартеновских и стекловаренных печах и т. д.

Природный газ — ценный источник сырья для химической промышленности. Его используют при получении ацетилена, этилена, водорода, сажи, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

В попутных нефтяных газах содержится меньше метана, чем в природном газе, но значительно больше его гомологов. Попутный газ используется чаще, чем природный, так как в его составе наряду с метаном содержатся значительные количества его ближайших гомологов — этана, пропана, бутана, пентана. Для практических целей попутные газы дополнительно разделяют на смеси. Иногда их подвергают тщательному разделению, извлекая из этих смесей индивидуальные углеводороды (этан, пропан и т. д.). Последние используются в качестве сырья для получения непредельных углеводородов.

Нефть

Состав и свойства нефти. Нефть – один из источников углеводородного топлива. Обычно месторождения нефти сопутствуют газовым месторождениям.

Знакомство человека с нефтью состоялось несколько тысячелетий назад, упоминания о ней встречаются уже в трудах древних историков – Геродота, Плутарха, Плиния Старшего.

В Древней Греции маслянистую жидкость, обнаруженную под землёй, называли «нафта» (от персидского слова *«яма»* и арабского – *«вытекать»*). Первоначально нефть собирали в естественных отстойниках – ямах-копанках, где она самопроизвольно выходила на поверхность, и использовали в качестве горючего в светильниках и факелах. Наиболее широкое применение в древности нашли твёрдые фракции, называемые *асфальтами*, или *битумами*. Асфальт использовали при мощении дорог и промазывании днищ кораблей и стенок водных резервуаров.

Жидкая нефть в Египте и Вавилоне употреблялась в качестве дезинфицирующей мази, а также как бальзамирующее средство. Византийцы обстреливали вражеские корабли горшками, наполненными смесью нефти, селитры и серы («греческий огонь»).

Залежи нефти находятся в недрах Земли на разной глубине, где нефть заполняет свободное пространство между некоторыми породами. Если она находится под давлением газов, то поднимается по скважине на поверхность Земли (рис. 40).

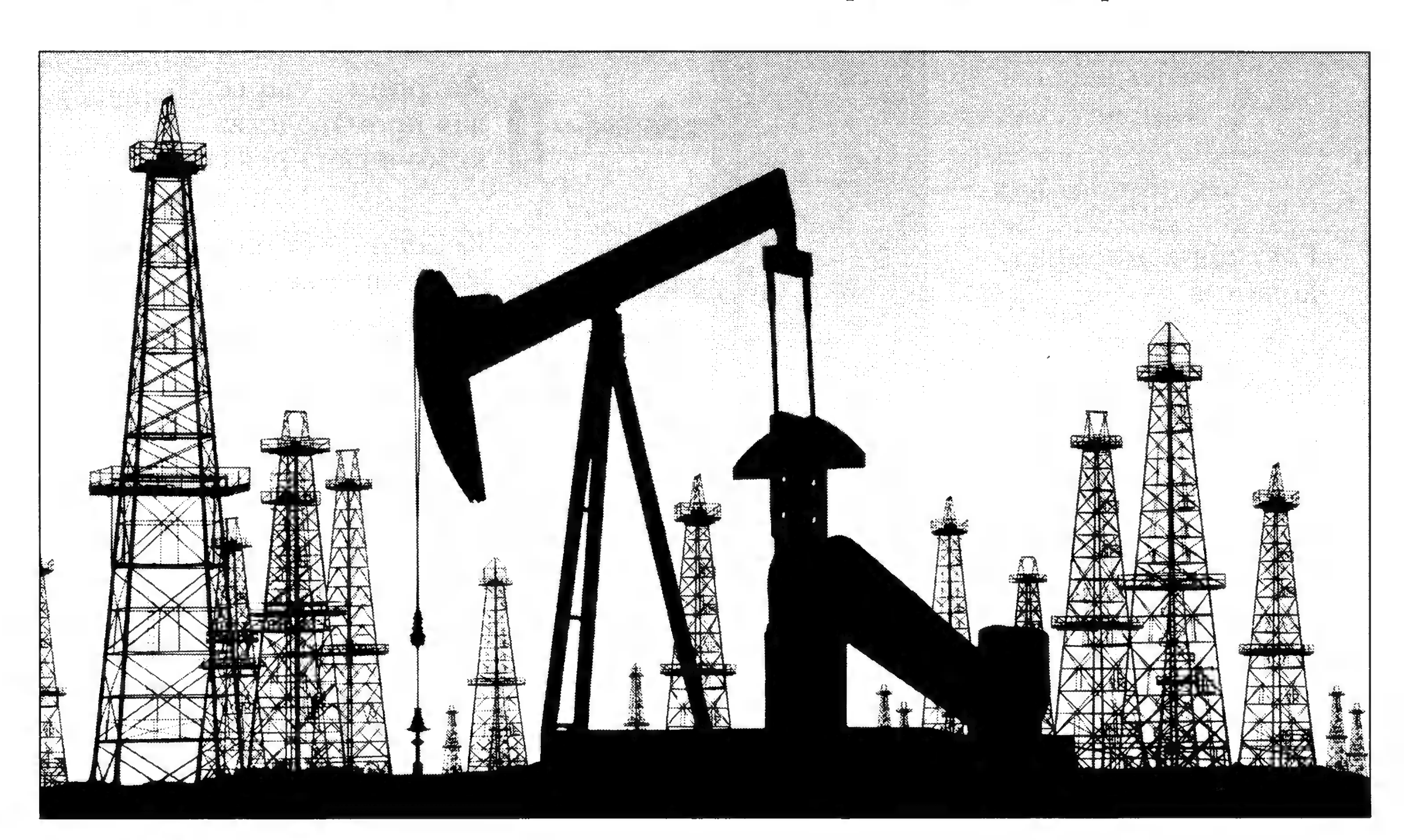


Рис. 40. Вид на нефтяную вышку

Нефть представляет собой маслянистую жидкость от жёлто-коричневого до чёрного цвета со специфическим запахом, легче воды (плотность 0,8–0,9 г/см^3), в воде не растворяется.

Нефть содержит свыше 1000 различных веществ, большинство из которых представлено в ничтожных количествах. Но это, в первую очередь, – алканы, циклоалканы и ароматические углеводороды (арены). В состав нефти могут входить и кислородсодержащие соединения (кислоты, фенолы), соединения серы (сульфиды, *меркаптаны* общей формулы R–SH, тиофен и др.), азотсодержащие гетероциклические соединения, например пиридин и т. д. Нефти разных месторождений отличаются друг от друга содержанием различных классов углеводородов. Так как нефть – смесь различных углеводородов, то у неё нет определённой температуры кипения.

Фракционная перегонка нефти. В конце XX в. для перегонки нефти и разделения её на фракции (лат. *fractio* – «разламывание») стали использовать ректификационные колонны (рис. 41). Внутри каждой из них находится набор

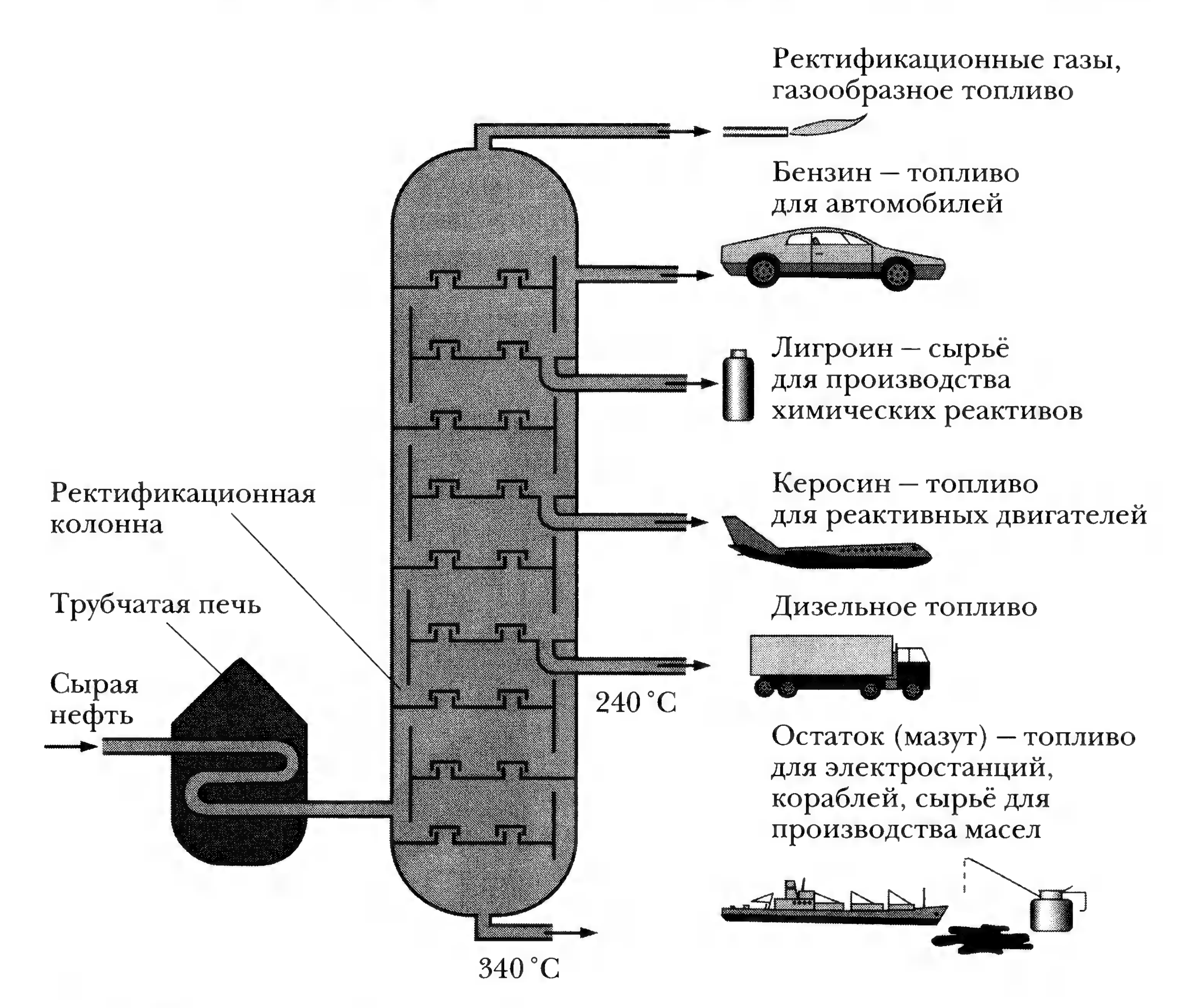


Рис. 41. Фракционная перегонка нефти

так называемых тарелок – перегородок с отверстиями, через которые, постепенно охлаждаясь, поднимаются пары нефти. При этом высококипящие фракции, сжижаясь при охлаждении, остаются на нижних тарелках, а летучие пары поднимаются выше.

Первыми переходят в парообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим числом атомов углерода в молекуле, имеющие относительно низкую температуру кипения. С повышением температуры смеси перегоняются углеводороды с более высокой молекулярной массой. Таким образом, можно выделить отдельные фракции, которые подвергаются дальнейшему разделению. Каждая выделяемая фракция представляет собой смесь углеводородов, кипящих в определённом интервале температур.

Основные фракции нефти приведены в таблице 8.

Таблица 8. Фракции, образующиеся при перегонке нефти

Фракция нефти	$t_{кип}$, °C	**Число углеродных атомов**	**Применение**
Газ	20	1–4	Топливо, сырьё для химической промышленности
Петролейный эфир (газолин)	40–70	5–7	Растворитель
Бензин	40–200	5–11	Горючее для двигателей внутреннего сгорания
Лигроин	150–250	8–14	Горючее для тракторов
Керосин	175–300	12–18	Горючее для реактивных двигателей
Дизельное топливо	190–370	16–25	Горячее для дизельных двигателей
Газойль (соляровое масло)	> 280		Дизельное топливо
Смазочные масла	> 300	20–70	Смазка

Остаток после перегонки нефти – *мазут* – содержит углеводороды с большим числом атомов углерода (до многих десятков) в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: *соляровые масла* – дизельное топливо, *смазочные масла* (автотракторные, авиационные, индустриальные и др.), *вазелин* (основа для косметических средств и лекарств). Из некоторых

сортов нефти получают парафин (для производства спичек, свечей и др.). После отгонки остаётся *гудрон*. Его широко применяют в дорожном строительстве.

При охлаждении смазочных масел, отгоняемых в вакууме, получают *парафин* – смесь твёрдых высокомолекулярных насыщенных углеводородов.

Существуют различные теории происхождения нефти: неорганическая (минеральная), органическая и космическая.

Сторонники неорганической теории утверждают, что нефть образовалась в недрах Земли при высоких температурах в результате взаимодействия воды, углекислого газа и сероводорода с металлами. Д.И. Менделеев – один из авторов неорганической (карбидной) теории происхождения нефти – считал, что углеводороды нефти образуются в реакции карбида железа с водой: *«От взаимодействия железо и уголь должны были дать углеродистое железо, и оно должно сохраниться накалённым внутри Земли. А от действия воды, особенно солёной, углеродистое железо и может дать нефть... Я обрабатывал марганцовистый чугун с 8 % углерода соляной кислотой и получил жидкую смесь углеводородов, по запаху, виду и реакциям совершенно такую же, как природная нефть»*.

Гипотеза *космического* происхождения, предложенная в 1889 г. В.Д. Соколовым, состояла в следующем: исходным материалом для возникновения нефти служили углеводороды, содержащиеся в газовой оболочке Земли в период её звездного состояния. По мере остывания Земли углеводороды поглотились расплавленной магмой. С формированием земной коры они проникли в осадочные породы в газообразном состоянии, конденсировались и образовали нефть.

Наибольшее распространение получила теория *биогенного* (органического) происхождения нефти. Нефть возникла из сапропелевого вещества – особого вида ила, образующегося на дне неглубоких водоёмов из останков растений, животных и микроорганизмов. В ходе эволюции планеты участки, содержащие сапропелевое вещество в больших количествах, погружались в глубь земной коры, подвергаясь воздействию высоких температур и давления. В пользу этой теории свидетельствуют и данные по распределению стабильных изотопов углерода (^{12}C и ^{13}C) в нефти, органическом веществе пород и в организмах.

Промышленная добыча нефти ведёт свой отсчёт с 1859 г., когда в штате Пенсильвания впервые применили разработанную американским инженером Эдвардом Дрейком технологию бурения скважин, используемую до сих пор.

Полностью извлечь нефть из месторождений не удаётся. Первичная добыча производится за счёт естественного напора подземных вод, находящихся под нефтяной залежью. Для ускорения этого процесса используют насосы. Всё это позволяет извлечь только 25–30 % нефти. При вторичной добыче в нефтяной пласт накачивают воду, водяной пар или нагнетают CO_2, которые вытесняют на поверхность ещё 35 % нефти.

Низкокипящие (бензиновые) фракции долго считались бесполезными. Из высококипящих получали парафин для производства свечей и ваксы. Мазут – высоко-

кипящая фракция – использовался как топливо в паровых котлах; из высококипящих стали также получать смазочные масла. Самым ценным продуктом, получаемым из сырой нефти, вплоть до конца XIX в. был керосин. С 1860 г. в Европу стал ввозиться американский керосин, а через три года на рынках России появился свой керосин *(фотонафтиль)*, который уступал по качеству, но был значительно дешевле.

К бензинам – основному топливу для двигателей карбюраторного типа – предъявляется ряд требований, и в том числе высокая теплотворная способность, лёгкость испарения и низкая температура застывания. Эти свойства топлива должны обеспечить безотказный запуск и работу двигателя. Бензин хорошего качества должен иметь ограниченное содержание примесей и высокое ***октановое число***. Октановое число служит количественной характеристикой детонационной стойкости бензина. Разберёмся, что это означает. Вспомните принцип работы двигателя внутреннего сгорания.

При нормальном горении топлива пламя распространяется со скоростью 15–30 м в секунду и расширяющиеся газы равномерно давят на поршень двигателя. Но в некоторых случаях пламя распространяется с огромной скоростью – 1500–3000 м в секунду (в 100 раз быстрее), и нормальное горение сменяется взрывом – *детонацией*. Быстрый подъём давления ведёт к уменьшению мощности двигателя и разрушает поршень и стенки камер сгорания. Одной из основных причин появления детонации является повышение степени сжатия. В то же время чем выше степень сжатия, тем большее давление развивается при сгорании рабочей смеси, следовательно, двигатель становится более мощным при одновременном снижении расхода горючего. Основным условием борьбы с детонацией является повышение качества топлива, т. е. улучшение его противодетонационных свойств. Принято эти свойства оценивать октановым числом, которое равно содержанию (в объёмных процентах) *изооктана* C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан) в его смеси с *н-гептаном* C_7H_{16}, детонирующей в стандартных условиях так же, как и испытуемое топливо. Так как изооктан, имеющий разветвлённое строение, очень слабо детонирует, то его октановое число принято за 100, а у легко детонирующего *н*-гептана за 0.

Октановое число бензинов определяют, испытывая топливо на стандартном двигателе с переменной степенью сжатия. При испытании степень сжатия повышают до появления детонации. Например, если бензин имеет октановое число 72 (А-72), то это значит, что он детонирует в стандартном двигателе так же, как смесь 72 % изооктана и 28 % *н*-гептана. Сегодня для двигателей автомобилей необходимо горючее с октановым числом 90–100.

Крекинг и риформинг нефти. Важным способом переработки нефти является *крекинг*, предложенный в 1891 г. русским инженером В.Г. Шуховым. При крекинге происходит высокотемпературное расщепление углеродных связей с образованием алканов и алкенов меньшей молекулярной массы. Крекинг в основном используют с целью *обогащения бензиновой фракции* (рис. 42).

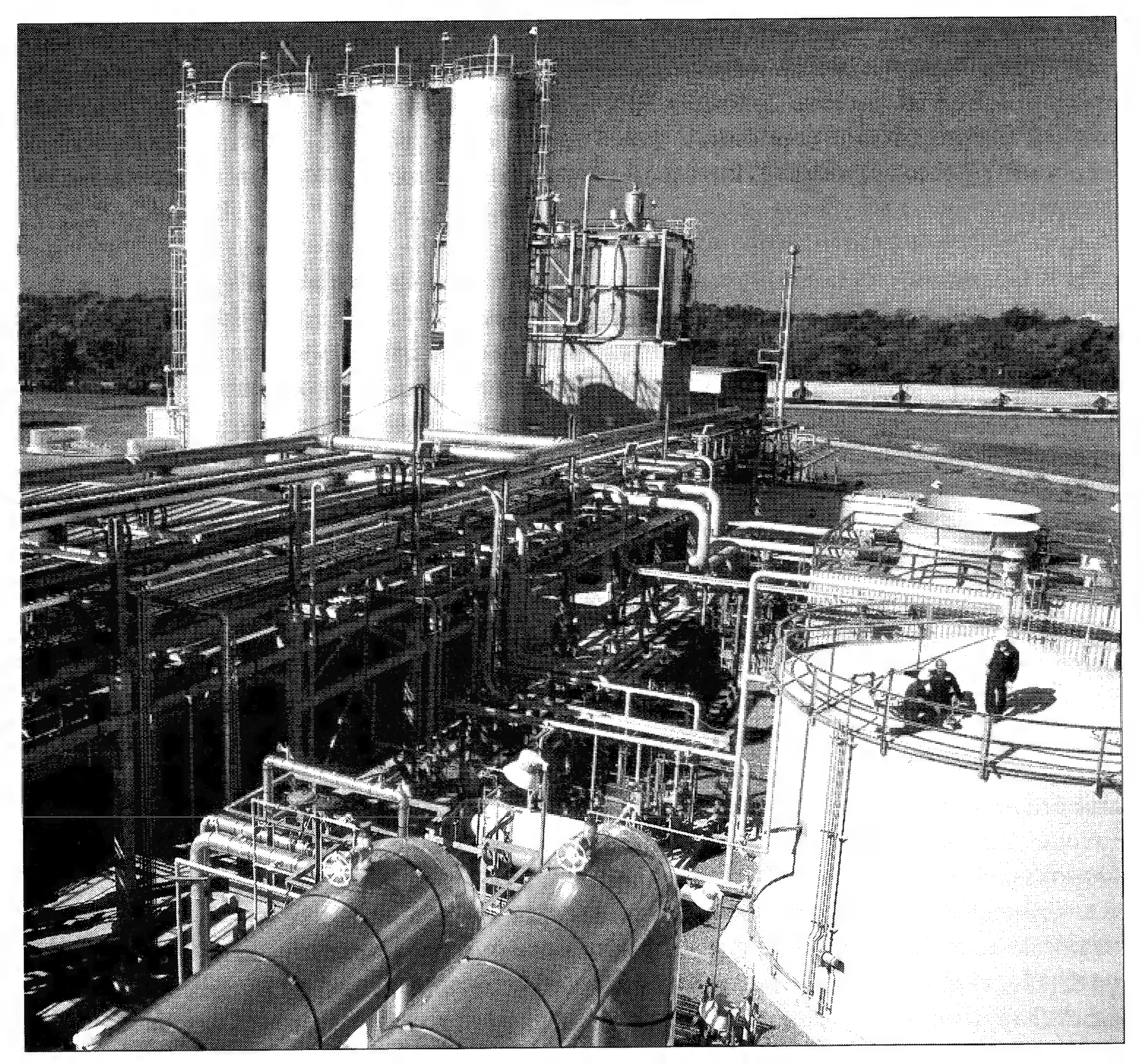


Рис. 42. Вид на ректификационные колонны

Примером крекинга алканов может служить следующая реакция:

$$\underset{}{C_{10}H_{22}} \rightarrow \underset{\text{алкан}}{C_5H_{12}} + \underset{\text{алкен}}{C_5H_{10}}$$

В 1936 г. американский инженер и автогонщик Эжен Гудри открывает процесс крекинга углеводородов на катализаторах (алюмосиликатах), что позволяет снизить температуры и увеличить выход бензина до 80 %.

Крекинг бывает *термический, каталитический* и *гидрокрекинг*. Последний осуществляется при высоких температурах в атмосфере водорода.

Термический крекинг осуществляется при температуре 450–750 °С по цепному свободно-радикальному механизму.

Каталитический крекинг – при более низких температурах (450–500 °С) и при наличии катализатора по ионному механизму. Катализатор вызывает изомеризацию углеродной цепи, т. е., в отличие от термического крекинга, получаются алканы с разветвлёнными цепями. Это повышает октановое число образующегося бензина.

Есть и другой путь повышения качества бензина – *риформинг*.

Риформинг – каталитический процесс, в результате которого обогащается фракция ароматических углеводородов (*ароматизация* нефти), что также приводит к увеличению октанового числа. Алканы и циклоалканы в присутствии катализаторов Pt и Pd претерпевают дегидрирование с образованием бензола и его гомологов.

Наряду с ароматизацией суть риформинга составляют процессы *циклизации, изомеризации, алкилирования*.

Из нефтепродуктов получают пластмассы, краски, растворители, резину, лекарственные препараты, моющие средства.

Коксование каменного угля

Одним из важнейших способов получения углеводородов является ***коксование*** (пиролиз) каменного угля. Подобным методом на коксохимическом производстве получают *кокс, каменноугольную смолу, надсмольную воду* и *газы коксования*.

Газы коксования содержат аммиак, водород, оксид и диоксид углерода, метан, этилен и другие углеводороды, в том числе ароматические. От аммиака газ освобождают промыванием водой. Ароматические углеводороды поглощаются при промывании газа тяжёлым маслом. Очищенный таким образом газ применяется как горючее для поддержания высокой температуры в реакторах.

Выход каменноугольной смолы невелик – всего около 3 %. Однако она вырабатывается в огромных количествах, так как масштабы коксохимического производства, обслуживающего металлургию, очень велики.

Каменноугольная смола представляет собой сложную смесь многих, преимущественно ароматических, углеводородов, кислород- и азотсодержащих веществ. Каменноугольная смола разделяется перегонкой на пять фракций:

- до 170 °С – *лёгкое масло*, состоит преимущественно из углеводородов;
- 170–230 °С – *среднее масло*, содержит в больших количествах фенолы;
- 230–270 °С – *тяжёлое масло*, из него выделяют нафталин;
- 270–340 °С – *антраценовое масло*;
- остаток – *пек*.

Каждую из этих фракций обрабатывают щёлочью для удаления кислых компонентов (преимущественно фенолов) и кислотой для выделения азотистых оснований. После этого очищенные фракции вновь перегоняют. Твёрдые углеводороды (нафталин, антрацен) отжимают от масла.

Из каменноугольной смолы получают, кроме ароматических углеводородов, фенолы и гетероциклические азотсодержащие органические основания (пиридин, хинолин и т. д.).

Основные выводы

1. Основными природными источниками углеводородов являются природный и попутный нефтяной газы, нефть, каменный уголь.
2. Нефть – сложная смесь углеводородов переменного состава. Разделение компонентов нефти основано на разности их температур кипения. Этот процесс проводят в ректификационных колоннах.
3. Основные фракции нефти: бензин, лигроин, керосин, газойль, мазут.

Ключевые понятия. Перегонка нефти • Октановое число • Крекинг термический и каталитический • Риформинг • Коксование каменного угля

Вопросы и задания

◇ **1.** Составьте формулы *н*-гептана и изооктана (2,2,4-триметилгептана). Какова роль этих веществ в определении октанового числа бензина?

◇ **2.** В чём принципиальное отличие каталитического крекинга от термического?

◇ **3.** Что является причиной детонации?

❖ **4.** Какие фракции прямой перегонки нефти лучше всего использовать для переработки их в бензин? Почему?

❖ **5.** Ниже приведены октановые числа некоторых алканов: гептан – 0; гексан – 35; пентан – 62; 3-метилгексан – 65; 3-метилпентан – 75; 2-метилбутан – 93; бутан – 94; 2-метилпропан > 100. Какие выводы вы можете сделать о влиянии на октановое число длины углеродной цепи и разветвленности углеродного скелета?

❖ **6.** Что означают следующие термины: «бензин прямой гонки», «крекинг», «октановое число», «ароматизация нефти»?

❖ **7.** Один из способов повышения октанового числа бензинов (улучшения качества топлива), применяемых при переработки нефти, является *риформинг* – каталитическое высокотемпературное гидрирование углеводородов. При этом алканы превращаются в циклоалканы, а последние – в ароматические углеводороды. Приведите примеры подобных процессов для углеводородов, молекулы которых содержат 6, 7 и 8 углеродных атомов.

◆ **8.** Какие теории происхождения нефти в недрах Земли вам известны? Приведите аргументы в пользу или против этих теорий.

◆ **9.** Керосин – смесь углеводородов, выкипающих в интервале температур 180–320 °C, – в XIX в. называли *фотогеном*, что в переводе с греческого означает «рождающий свет». Как вы думаете, почему?

Глава 5

Галогенопроизводные углеводородов

В предыдущих разделах мы обсуждали строение и свойства углеводородов, которые отличались между собой структурой углеродного скелета, наличием одной или нескольких изолированных или сопряжённых кратных связей. Такие особенности определяли различия в свойствах углеводородов.

Теперь мы переходим к *функциональным производным углеводородов,* т. е. к таким соединениям, в молекулах которых один или несколько водородных атомов замещены на функциональную группу. В качестве таких групп могут выступать *галогены* (F–, Cl–, Br–, I–), *гидроксильные* (–OH), *карбонильные* ($>$C=O), *карбоксильные* (–COOH), *амино-* (–NH_2), *нитро-* (–NO_2) группы и др. Для галогенопроизводных общность свойств в гомологических рядах в первую очередь зависит от характера этой группы.

Простейшими соединениями такого типа являются галогенопроизводные углеводородов. Их общая формула:

$$R\text{–}\boxed{X}$$

***Галогенопроизводными углеводородов* называют такие органические соединения, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогена.**

Являясь важнейшим сырьём при производстве органических соединений различных классов, в природе галогенопроизводные практически отсутствуют.

§ 32. Классификация, изомерия и номенклатура галогенопроизводных. Их получение и строение*

Классифицировать галогенопроизводные углеводородов можно, используя различные критерии:

1) *число атомов галогена* в молекуле: различают **моно-, ди-** и **поли**галогенопроизводные, например:

$CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2Cl$	$CH_3\text{–}CHCl\text{–}CH_2Cl$	$CH_2Cl\text{–}CHCl\text{–}CH_2Cl$
1-хлорпропан	1,2-дихлорпропан	1,2,3-трихлорпропан

2) *природу углеродного атома*, с которым соединён атом галогена: различают первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные, например:

$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$ — 1-хлорпропан (первичный)

$CH_3-CH_2-CH(Cl)-CH_3$ — 2-хлорбутан (вторичный)

$(CH_3)_2C(Cl)-CH_3$ — 2-хлор-2-метилпропан (третичный)

3) *природу радикала:* галогенопроизводные могут быть подразделены на алифатические, ароматические, предельные, непредельные и др., например:

$CH_3CH_2CH_2Cl$ — пропилхлорид; $CH_2{=}CH-CH_2Cl$ — аллилхлорид (алифатические)

C_6H_5-Cl — хлорбензол; $C_6H_5-CH_2-Cl$ — бензилхлорид (ароматические)

4) *природу галогена:* фторо-, хлоро-, бромо- и иодопроизводные.

Названия галогенопроизводных по номенклатуре ИЮПАК составляются следующим образом: выбирается самая длинная углеродная цепь, нумерация атомов в которой определяется положением заместителей. Если в качестве заместителей присутствуют только атомы галогена, то номер углеродного атома, при котором расположен галоген, будет наименьшим из возможных:

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(Cl)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$$

2-хлорбутан

Если же наряду с атомами галогенов имеются алкильные заместители, то при одинаковой удалённости атома галогена и алкильной группы от концов углеродной цепи последняя определяет порядок её нумерации. При этом независимо от местоположения атома галогена в углеродной цепи он указывается первым:

$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H(Cl)-\overset{5}{C}H_3$$

4-хлор-2-метилпентан

Иногда используются названия моногалогенопроизводных по рациональной номенклатуре: они составляются из названий радикала и галогена, например: CH_3CH_2Cl – *этилхлорид*; $CH_3-CHCl-CH_3$ – *изопропилхлорид*.

Изомерия

В ряду галогенопроизводных наиболее характерным типом является *структурная* изомерия. Виды структурной изомерии:

1. *Изомерия углеродного скелета.*

$$C_4H_9Cl$$

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$ — 1-хлорбутан

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}Cl$ — 1-хлор-2-метилпропан

2. *Изомерия положения заместителей.*

$$C_4H_9Cl$$

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$ — 1-хлорбутан

$CH_3{-}CH(Cl){-}CH_2{-}CH_3$ — 2-хлорбутан

С увеличением числа атомов галогенов в молекуле растёт и возможное число изомеров.

Получение галогенопроизводных

Со многими из обсуждаемых ниже реакций мы уже встречались ранее. Рассмотрим их немного подробнее.

1. **Радикальное галогенирование алканов.** Для преимущественного получения моногалогенопроизводных реакцию проводят в избытке алканов и недостатке галогенирующего агента:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\,HBr]{Br_2,\ h\nu} CH_3{-}\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3$$

2. **Взаимодействие алкенов с галогеноводородами.**

$$CH_3 \rightarrow \overset{\delta^+}{CH}{=}\overset{\delta^-}{CH_2} + \overset{\delta^+}{H}Br \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

3. **Реакция нуклеофильного замещения (S_N).** Гидроксильная группа в молекулах спиртов может замещаться на атом галогена:

$$\mathbf{R}\mathbf{OH} + PCl_5 \rightarrow \mathbf{R}\mathbf{Cl} + HCl + POCl_3$$

4. Галогенирование алкенов. Приводим реакции с бромом и с хлором:
а) реакция электрофильного присоединения:

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2/H_2O} CH_2Br{-}CH_2Br$$

б) взаимодействие алкенов с галогенами на свету или при высоких температурах (α-галогенирование):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500\ ^\circ C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Получаемый в этой реакции *аллилхлорид*[1] используется для промышленного синтеза трёхатомного спирта – глицерина.

5. Гидрогалогенирование сопряженных диенов. Реакция идёт преимущественно по типу 1,4-присоединения:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

6. Галогенирование аренов. Реакция может происходить по двум направлениям:

а) электрофильное замещение (хлорирование бензола в присутствии хлорида железа (III) в качестве катализатора приводит к образованию хлорбензола):

$$C_6H_6 \xrightarrow[-\ HCl]{Cl_2,\ FeCl_3} C_6H_5Cl$$

б) радикальное замещение:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\ HCl]{Cl_2,\ h\nu} C_6H_5{-}CH(Cl){-}CH_2{-}CH_3$$

Строение молекул галогенопроизводных

Галогенопроизводные характеризуются высокой химической активностью, что объясняется *поляризацией связи:*

$$\geq\overset{\delta^+}{C} \rightarrow \overset{\delta^-}{X}$$

[1] Такой вид хлорирования также называют **аллильным хлорированием**.

На атоме углерода – частичный положительный заряд, а на атоме галогена – отрицательный. Такой сдвиг электронной плотности по цепи σ-связей носит название *индуктивного эффекта*. Если атом (или группа атомов) оттягивает на себя электронную плотность, т. е. обладает *акцепторным* действием, имеет место проявление *отрицательного* индуктивного эффекта *(–I)*. Именно так ведут себя атомы галогенов в качестве заместителей.

Влияние галогена на углерод-углеродную цепь постепенно затухает вдоль цепи, т. е. наибольшее воздействие оказывается на атом углерода, который соединён непосредственно с атомом галогена:

$$C-C-\overset{\delta_1^+}{C}-\overset{\delta^+}{C} \rightarrow \overset{\delta^-}{Cl}$$

$$\delta^+ > \delta_1^+$$

Реакционная способность галогенопроизводных в существенной степени зависит от *природы галогена*. Подвижность атома галогена возрастает от фтора к иоду. Вследствие большей электроотрицательности атома фтора (см. Приложение 1) связь C–F поляризована сильнее, чем связь C–I. При этом связь C–I разрывается гораздо легче (энергия связи 240 кДж/моль), чем связь углерода со фтором (энергия связи 485 кДж/моль), что связано с большей *поляризуемостью* связи C–I.

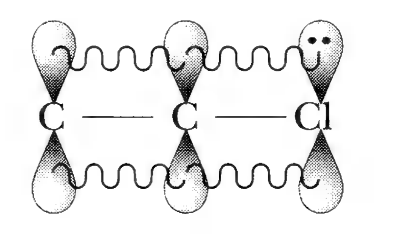
Монохлоропроизводное этилена называется *хлорвинилом* или *винилхлоридом* $CH_2{=}CH{-}Cl$. Для ближайшего гомолога этилена – пропена – существует три возможных изомерных моногалогенопроизводных:

$$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{HC}}{=}CH{-}CH_3 \qquad H_2C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 \qquad H_2C{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}$$

1-хлорпропен 2-хлорпропен 3-хлорпропен (аллилхлорид)

Химические свойства таких галогенопроизводных определяются *взаимным влиянием* атома галогена и двойной связи.

Если атом галогена расположен непосредственно при углеродном атоме в sp^2-гибридном состоянии (при двойной связи), как в случаях 1- и 2-хлорпропенов, его подвижность (а значит, и способность к реакциям нуклеофильного замещения) резко снижена по сравнению с насыщенными галогенопроизводными за счёт проявления галогеном положительного эффекта сопряжения, или *мезомерного эффекта (+M)*. Атом галогена отдаёт одну из своих свободных электронных пар (*p*-электроны) в общую с π-электронами двойной связи систему (*p-π-сопряжение*):



+*M*-эффект

$$CH_2{=}CH \rightarrow \ddot{Cl}$$

−*I*-эффект

Таким образом, положительный мезомерный эффект (+*M*-эффект) и отрицательный индуктивный эффект (−*I*-эффект) атома галогена действуют в противоположных направлениях, но доминирует эффект сопряжения.

Эти теоретические рассуждения находятся в соответствии с данными эксперимента.

Сравним *винилхлорид* и *этилхлорид*, которые отличаются друг от друга лишь наличием двойной связи в винилхлориде:

$CH_2{=}CH{-}Cl$ винилхлорид (хлорэтен)

$CH_3{-}CH_2{-}Cl$ этилхлорид

Дипольный момент этилхлорида (2,05) значительно выше, чем винилхлорида (1,44), т. е. связь C—Cl в первом случае поляризована в большей степени. На это указывают и данные по длинам связей. Так, длина связи C—Cl в этилхлориде 0,177 нм, а в винилхлориде — 0,169 нм, т. е. атом хлора в винилхлориде прочнее связан с углеродным атомом, а в этилхлориде он более подвижен.

Если же атом галогена находится у соседнего с двойной связью атома углерода (как в случае аллилхлорида), то его реакционная способность (например, склонность к реакциям нуклеофильного замещения) значительно выше, чем у насыщенных аналогов.

Если галоген ещё более удалён от двойной связи, например в случае 4-хлорбутена-1 ($CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2Cl$), то по своему химическому поведению он практически не отличается от его насыщенного аналога 1-хлорбутана.

Рассмотрим строение *ароматических* галогенопроизводных на примере хлорбензола и бензилхлорида:

+*M*-эффект

$C_6H_5 \rightarrow \ddot{Cl}$ −*I*-эффект

$C_6H_5{-}CH_2 \rightarrow \ddot{Cl}$ −*I*-эффект

Подвижность атома хлора в хлорбензоле и бензилхлориде довольно существенно отличается. В случае *хлорбензола* проявление положительного эффекта сопряжения *(+M)* приводит к тому, что атом хлора сильнее связан с бензольным кольцом, труднее замещается на другую нуклеофильную частицу:

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[\substack{350\ ^\circ C \\ 150\ атм}]{NaOH\ (водн.\ р\text{-}р)} C_6H_5ONa \xrightarrow{HCl} C_6H_5OH$$

А в случае *бензилхлорида* сопряжение прервано метиленовой группой CH_2, и реакционная способность этого ароматического галогенопроизводного определяется в первую очередь отрицательным индуктивным эффектом *(–I)* атома хлора. Атом галогена в бензилхлориде более подвижен, и поэтому он легче вступает в реакцию нуклеофильного замещения:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[-\ NaCl]{NaOH\ (водн.\ р\text{-}р)} C_6H_5{-}CH_2{-}OH$$

К этому следует добавить и данные рентгенографического анализа: длина связи C—Cl в хлорбензоле короче, чем в бензилхлориде.

Основные выводы

1. Галогенопроизводными углеводородов являются органические соединения, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогена.
2. Галогенопроизводные углеводородов в зависимости от положения атома галогена подразделяются на первичные, вторичные и третичные; в зависимости от природы радикала, с которым соединен атом галогена, – на алифатические, ароматические, предельные, непредельные.
3. Для галогенопроизводных углеводородов можно выделить два основных типа превращений: реакции *нуклеофильного замещения* и *реакции дегидрогалогенирования*.

Ключевые понятия. Алкилгалогениды • Моно-, ди-, тригалогенопроизводные

Вопросы и задания

◇ **1.** Составьте структурные формулы изомерных алкилхлоридов, отвечающих молекулярной формуле: а) C_3H_7Br; б) $C_4H_8Cl_2$. Дайте им названия.

◇ **2.** Какие виды изомерии характерны для алкилгалогенидов? Напишите все возможные изомеры состава $C_3H_6Cl_2$ и реакции гидролиза для каждого из изомеров.

◇ **3.** Напишите формулы возможных изомеров состава C_4H_9Cl и укажите первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды. Дайте им названия.

◇ **4.** Напишите структурные формулы соединений состава $C_6H_{13}Cl$, главная цепь которых состоит из четырёх углеродных атомов, и назовите их.

❖ **5.** Составьте структурную формулу 1-хлор-2,2,3-триметилбутана. Стрелками покажите направление смещения электронной плотности.

❖ **6.** В хирургической практике широко используется анестетик *галотан* — 2-бром-2-хлор-1,1,1-трифторэтан, заменивший хлороформ, который вызывал у пациентов цирроз печени. Запишите структурную формулу этого анестетика и прокомментируйте правильность его названия по номенклатуре ИЮПАК.

◆ **7.** При анализе хлоропроизводного углеводорода найдено, что оно содержит 24,27 % углерода, 4,04 % водорода, 71,72 % хлора по массе. Установите молекулярную и структурную формулы хлоропроизводного, если известно, что при действии влажного оксида серебра на него получается вещество с плотностью по водороду 22.

◆ **8.** Дипольные моменты (μ) винилхлорида и этилхлорида равны соответственно 1,44 D и 2,00 D. Как можно объяснить это различие на основании строения указанных хлоридов? Какие прогнозы относительно реакционной способности данных соединений можно сделать?

§33. Физические и химические свойства галогенопроизводных. Синтезы на основе алкилгалогенидов*

Физические свойства

Низшие и средние алкилгалогениды являются *газами* или *жидкостями*, высшие — *твёрдыми* веществами. С увеличением числа углеродных атомов в радикале возрастают температуры кипения галогенопроизводных. Дигалогенопроизводные углеводородов — тяжёлые маслянистые жидкости или кристаллические вещества. Моно- и дигалогенопроизводные практически не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Температуры кипения некоторых важнейших галогенопроизводных представлены в Приложении 5.

Химические свойства

Реакции, характерные для галогенопроизводных углеводородов, в первую очередь обусловлены наличием в молекулах этих соединений атома (или атомов) галогенов.

В какие же реакции будут вступать галогенопроизводные?

Можно выделить два основных типа превращений:

• *реакции нуклеофильного замещения*, т. е. атом галогена будет замещаться на какую-либо другую частицу X^-;

• *реакции дегидрогалогенирования*, сопровождающиеся отщеплением галогеноводородов под действием сильных оснований, например спиртового раствора щёлочи или амида натрия в аммиаке.

Одинаково ли поведут себя в этих реакциях *алкил-* и *арилгалогениды*? Постараемся в этом разобраться.

Реакции нуклеофильного замещения (S_N). Они могут проходить по двум различным механизмам, что определяется природой углеводородного радикала, с которым связан атом галогена.

1. Если атом галогена связан с *третичным* углеводородным радикалом, то при нуклеофильном замещении сначала разрывается связь C–X (где X – атом галогена) в исходном соединении с образованием промежуточного *карбокатиона*, и лишь затем формируется связь с новым нуклеофилом.

Такой механизм обозначают как S_N1, т. е. *мономолекулярное нуклеофильное замещение* (в стадии, определяющей скорость реакции, участвует только одно вещество).

2. Если нуклеофильное замещение идёт с участием *первичных* алкилгалогенидов, то механизм иной. Нуклеофильная частица атакует исходный галогенид «с тыла», т. е. с противоположного конца относительно уже имеющегося галогена. Разрыв старой связи и образование новой происходит одновременно, *синхронно*: новый нуклеофил как бы выталкивает старый (механизм типа *«push-pull»* – *«тяни-толкай»*):

$$OH^- + (H_3C)(H)_2C{-}Cl \longrightarrow \left[HO\cdots \underset{H\ \ H}{\overset{CH_3}{C}} \cdots Cl \right] \longrightarrow HO{-}C(CH_3)(H)_2 + Cl^-$$

Такой механизм классифицируется как S_N2 – *бимолекулярное нуклеофильное замещение*: на скорость реакции влияют как концентрация исходного галогенопроизводного, так и нового нуклеофила.

Таким образом, по механизму S_N1 легко реагируют *третичные галогенопроизводные*, по S_N2 – *первичные*. Для вторичных галогенопроизводных реализуется смешанный механизм S_N1 и S_N2.

При взаимодействии алкилгалогенидов с водным раствором щёлочи образуются спирты:

$$CH_3{-}CH_2{-}Br \xrightarrow[-\ NaBr]{NaOH\ (\text{водн. р-р})} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

Реакция дегидрогалогенирования. Если использовать спиртовой раствор щёлочи, реакция сопровождается отщеплением галогеноводородной кислоты с образованием алкена. Отщепление происходит *по правилу Зайцева*:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\ KCl,\ -\ H_2O]{KOH\ (\text{спирт. р-р})} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Взаимодействие с металлическим натрием ***(реакция Вюрца)***. Реакцию используют для синтеза *симметричных* алканов:

$$2CH_3{-}CH_2{-}Br \xrightarrow[-\,2NaBr]{2Na} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Получение реактива Гриньяра. При взаимодействии алкилгалогенидов с магниевой стружкой в сухом диэтиловом эфире образуется *алкилмагнийгалогенид* R–Mg–X, так называемый ***реактив Гриньяра***, используемый при получении различных классов органических соединений, что будет достаточно подробно рассмотрено в главе 13.

Взаимодействие с ацетиленидами. При взаимодействии металлических производных алкинов с алкилгалогенидами образуются углеводороды ацетиленового ряда:

$$HC{\equiv}CNa + CH_3CH_2Br \xrightarrow{NH_3\,(р\text{-}р)} HC{\equiv}C{-}CH_2CH_3 + NaBr$$

Восстановление алкилгалогенидов иодоводородом. Эта реакция приводит к синтезу алканов с сохранением углеродной цепочки исходного галогенопроизводного:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2I + HI \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + I_2$$

Синтезы на основе алкилгалогенидов

Среди алкилгалогенидов большое промышленное значение имеют *фторорганические соединения*. При замещении в молекулах углеводородов атомов водорода на фтор резко меняются свойства вещества. Низкомолекулярные фторуглероды – легкосжижающиеся газы или летучие жидкости.

Фторопроизводные углеводородов (*фреоны*; например, фреон-22, имеющий температуру кипения –41 °С) используют в холодильных установках, в аэрозольных баллончиках, в качестве кровезаменителей.

Перфторалканы (полностью фторированные алканы) гораздо стабильнее углеводородов. Они не растворяются в воде и почти не растворяются в других жидкостях. Фторуглероды различного строения находят применение в качестве искусственных каучуков, смазочных материалов, смесей для тушения пожаров. Из длинных фторуглеродных цепей получают пластики. Один из них выпущен фирмой «Дюпон» под названием «тефлон» – полимер полностью фторированного этилена. Его используют в медицине для изготовления суставных протезов; этим материалом покрывают сковороды, чтобы не пригорала еда; в химической промышленности – для изготовления трубопроводов. Дж. Саймонс и Л. Блох, разработавшие метод синтеза жидких перфторуглеродов, назвали их за химическую инертность и высокую термическую стабильность «веществами с алмазным сердцем и шкурой носорога».

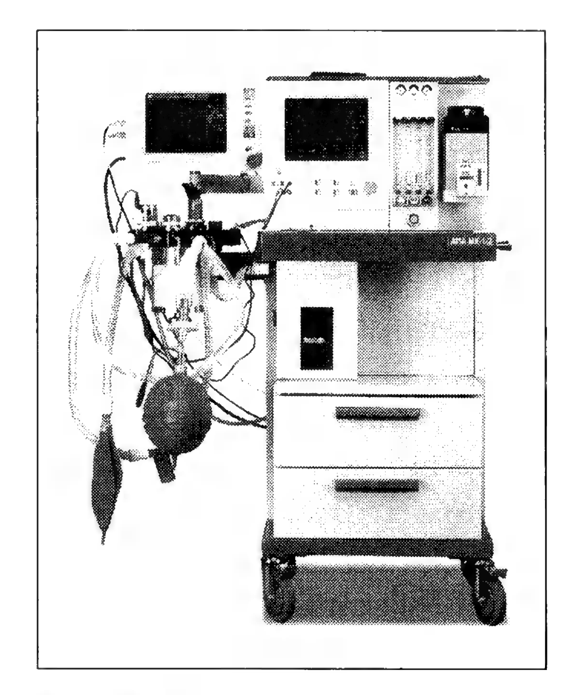


Рис. 43. Аппарат для анестезии с применением галотана

Четырёххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4 и *хлороформ* (трихлорметан) $CHCl_3$ используются в лаборатории как растворители. Хлороформ долгое время применялся для наркоза при операциях; в настоящее время используются такие галогенопроизводные, как галотан (рис. 43).

Четырёххлористый углерод раньше применялся для химической чистки одежды, иногда используется для тушения пожаров. Но поскольку при попадании четырёххлористого углерода в пламя образуются ядовитые вещества, его применение ограниченно.

Винилхлорид $CH_2{=}CH{-}Cl$ используется для получения поливинилхлорида (ПВХ), при изготовлении линолеума для полов, телефонных трубок.

Метиленхлорид (дихлорметан) CH_2Cl_2 входит в состав растворителей для удаления лаков и красок, для мытья малярных кистей.

Основные выводы

1. Галогенопроизводные характеризуются высокой химической активностью, что объясняется *поляризацией связи* $C \rightarrow X$.
2. Для галогенопроизводных углеводородов можно выделить два основных типа превращений: *реакции нуклеофильного замещения* и *реакции дегидрогалогенирования*.

Ключевые понятия. Реакции нуклеофильного замещения • Механизмы S_N1 и S_N2 • Реактив Гриньяра • Фреоны • Тефлон • Винилхлорид

Вопросы и задания

◇ **1.** В каких из следующих именных реакций участвуют галогенопроизводные углеводородов:
а) реакция Лебедева;
б) реакция Вюрца;
в) реакция Фриделя – Крафтса;
г) реакция Кучерова;
д) реакция Коновалова;
е) реакция Бертло – Зелинского?
Запишите уравнения таких химических реакций.

❖ **2.** Приведите примеры реакций электрофильного замещения и присоединения, в которых образуются алкил- или арилгалогениды. Обсудите механизмы реакций.

❖ **3.** Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения следующие галогенопроизводные: винилхлорид, аллилхлорид, пропилхлорид. Аргументируйте свой ответ.

❖ **4.** Предложите метод синтеза гексахлорана, используя в качестве исходного сырья метан и любые неорганические реагенты.

◇ **5.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ:
метан → метилхлорид → этан → этилбромид → этанол → этилен.

◆ **6.** Почему при галогенировании алкенов на свету или при нагревании замещению подвергаются исключительно атомы водорода при α-углеродном атоме?

◆ **7.** Проиллюстрируйте на примерах галогенопроизводных углеводородов положение теории строения органических соединений: «Свойства органических соединений определяются их строением, и наоборот, зная строение, можно прогнозировать свойства веществ».

Глава 6

Спирты и фенолы

Важнейшими функциональными производными углеводородов являются *кислородсодержащие органические соединения*, изучение которых мы начинаем со спиртов и фенолов.

***Спирты* — функциональные производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп —ОН, связанных с насыщенными атомами углерода.**

Группа **—ОН** — функциональная группа спиртов (гидроксигруппа).

Спирты находят широкое практическое применение как растворители, используются при производстве лекарственных препаратов, пластификаторов, взрывчатых веществ, являются компонентами антифризов, различных смазок и эмульгаторов, входят в состав парфюмерных изделий.

Цетиловый спирт (от лат. *cetus* — «кит») $C_{16}H_{33}OH$ найден в китовом жире, он идёт на изготовление крема для лица, туалетного мыла, губной помады. Из-за приятного «цветочного» запаха алифатические спирты (C_8—C_{12}) добавляют во многие парфюмерные средства: *нониловый спирт* $C_9H_{19}OH$ вводится в композиции с запахом розы, *дециловый* $C_{10}H_{21}OH$ — с запахом ландыша, *додециловый* $C_{12}H_{25}OH$ — с ароматом жасмина; 2,6-диметилгептанол-2 обладает цветочным запахом с примесью аромата земляники, деканол-1 и ундеканол-1 обладают цветочным ароматом, *цис*-гексен-3-ол-1 при разбавлении имеет запах листьев и свежей травы.

В пчелином воске обнаружены *цериловый* $C_{26}H_{53}OH$ и *мирициловый* $C_{30}H_{53}OH$ спирты; из лепестков розы выделен 2-фенилэтанол, его формула:

C_6H_5—CH_2—CH_2—OH

§ 34. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов

По числу гидроксильных групп —ОН в молекуле спирты могут быть подразделены на одно-, двух- и многоатомные спирты. Приведём соответствующие примеры:

Одноатомные	Двухатомные	Многоатомные
CH_3—CH_2—OH	HO—CH_2—CH_2—OH	$\underset{\text{OH}}{\underset{\vert}{CH_2}}$—$\underset{\text{OH}}{\underset{\vert}{CH}}$—$\underset{\text{OH}}{\underset{\vert}{CH_2}}$
этанол	этандиол-1,2	пропантриол-1,2,3 (глицерин)

В свою очередь, двухатомные спирты ***(гликоли)*** можно классифицировать по взаимному расположению гидроксильных групп на 1,2-диолы (α-*гликоли*) 1,3-диолы (β-*гликоли*), 1,4-диолы (γ-*гликоли*) и т. д.:

$$\underset{\text{бутандиол-2,3 (α-гликоль)}}{CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3} \qquad \underset{\text{бутандиол-1,3 (β-гликоль)}}{CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}} \qquad \underset{\text{бутандиол-1,4 (γ-гликоль)}}{\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}}$$

Спирты можно также подразделить на ***первичные***, ***вторичные*** и ***третичные*** в зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) в его молекуле *связана гидроксильная группа*. Приведём примеры:

Первичный спирт

$$CH_3-CH_2-CH_2-\boxed{\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}}$$

Вторичный спирт

$$CH_3-CH_2-\boxed{\underset{OH}{\underset{|}{CH}}}-CH_3$$

Третичный спирт

$$CH_3-\boxed{\overset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}}-CH_3$$

По природе углеводородного радикала (R) спирты подразделяются на алифатические, циклические и ароматические:

Алифатический

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

пропиловый спирт

Циклический

$$C_6H_{11}-OH$$

циклогексиловый спирт

Ароматический

$$C_6H_5-CH_2-OH$$

бензиловый спирт

Общая формула предельных одноатомных алифатических спиртов: $\mathbf{C_nH_{2n+2}O}$, или $\mathbf{C_nH_{2n+1}OH}$.

Номенклатура спиртов

По номенклатуре ИЮПАК названия спиртов складываются из названия соответствующего алкана (самая длинная углеродная цепочка включает углеродный атом, с которым соединена группа –OH) с прибавлением суффикса **-ол**. Нумерация углеродной цепи определяется положением гидроксильной группы. Например:

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{OH}{\underset{|}{CH}}}-\overset{3}{\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3}$$

3-метилпентанол-2

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{OH}{\underset{|}{CH}}}-\overset{3}{\underset{OH}{\underset{|}{CH}}}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$$

гександиол-2,3

По *рациональной* номенклатуре спирты рассматриваются как производные первого гомолога, его устаревшее название – *карбинол*:

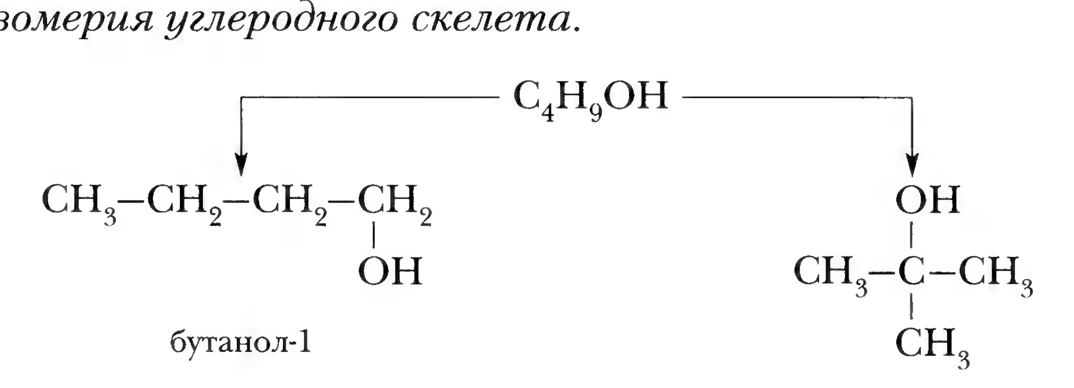
$$\underset{\text{карбинол}}{H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}}-H} \qquad \underset{\text{диметилкарбинол}}{CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_3} \qquad \underset{\text{метилэтилкарбинол}}{CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3}$$

Для некоторых спиртов имеются исторически сложившиеся *тривиальные* названия: для метанола – *древесный спирт*, этанола – *винный*, пропантриола-1,2,3 – *глицерин*.

Изомерия предельных одноатомных спиртов

Для спиртов характерны следующие виды *структурной* и *пространственной* изомерии.

1. *Изомерия углеродного скелета.*



2-метилпропанол-2

2. *Изомерия положения функциональной группы* –OH.

$$\underset{\text{пропанол-1}}{\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-OH} \qquad \underset{\text{пропанол-2}}{\overset{1}{C}H_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{2}{C}H}-\overset{3}{C}H_3}$$

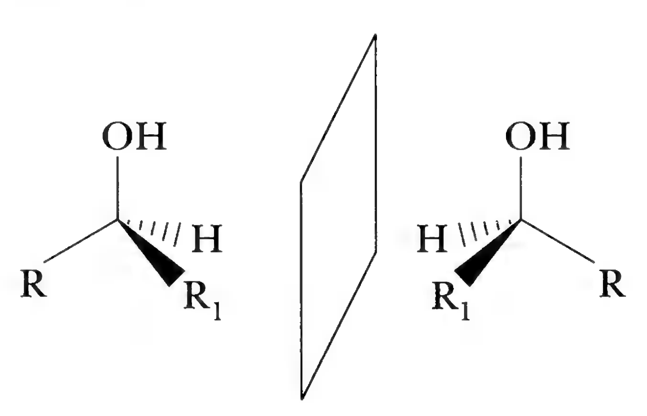
3. *Межклассовая изомерия* (спирты изомерны простым эфирам).

$$C_4H_9OH$$

$$\underset{\text{пентанол-1}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH} \qquad \underset{\text{метилпропиловый эфир}}{CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3}$$

Пространственная изомерия у спиртов представлена *оптической изомерией*.

4. Оптическая изомерия. При наличии в молекулах спиртов *асимметрических* атомов углерода (атомы **С** в sp^3-гибридном состоянии, содержащие четыре различных заместителя; см. подробнее об этом типе изомерии § 48) возможна оптическая изомерия. Ниже представлены стереохимические формулы двух изомерных спиртов, в молекулах которых есть такой углеродный атом. Они относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному отображению. Такая пара стереоизомеров называется ***энантиомерами***:



Основные выводы

1. Спиртами называют вещества, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп –ОН, соединённых с углеводородным радикалом. Группа –ОН – функциональная группа спиртов.
2. В зависимости от природы углеродного атома, с которым соединена гидроксильная группа, спирты подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные*.
3. Для спиртов характерны следующие виды структурной изомерии: изомерия углеродного скелета, положения функциональной группы, межклассовая изомерия, а также вид стереоизомерии – оптическая.

Ключевые понятия. Спирты первичные, вторичные, третичные • Гликоли • Энантиомеры

Вопросы и задания

◇ **1.** Какие критерии положены в основу классификации спиртов?

◇ **2.** Напишите структурные формулы вторичных и третичных спиртов состава $C_6H_{13}OH$ и назовите их. Какие типы изомерии характерны для спиртов?

◇ **3.** Назовите следующие вещества по номенклатуре ИЮПАК.

а)
```
                OH
                |
CH3–CH——C–CH2–CH2–CH3
     |          |
    C2H5       CH3
```

б) циклогексан с заместителями CH_3 и OH (в положениях 1,3)

в)

$$\text{4-метил-1-изопропилциклогексанол-2: циклогексан с заместителями } CH_3 \text{ (вверху)}, OH, CH(CH_3)_2$$

г)

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-C\equiv C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

❖ **4.** Напишите структурные формулы всех изомерных пентиловых спиртов $C_5H_{11}OH$. Укажите, какие спирты являются первичными, вторичными и третичными. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

◆ **5.** Составьте структурную формулу вещества 2,2-диметилпропанол-1. Напишите молекулярную формулу этого вещества и составьте формулы трёх изомеров, один из которых принадлежит к другому классу органических веществ. Дайте названия веществам, формулы которых вы составили.

◆ **6.** Ниже приведена формула спирта, обладающего характерным запахом фруктов и зелени. Его используют в качестве одного из компонентов пищевых эссенций.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-OH$$

Назовите это вещество по номенклатуре ИЮПАК. К какому типу спиртов оно относится?

§ 35. Получение спиртов. Физические свойства спиртов. Водородная связь

Известны различные способы получения спиртов.

Способы получения спиртов

Гидролиз галогенопроизводных углеводородов. Это один из распространённых лабораторных методов получения спиртов — взаимодействие алкилгалогенидов с водой или водными растворами щелочей:

$$\underset{\text{бромэтан}}{CH_3-CH_2-Br} \xrightarrow[-\,NaBr]{NaOH\ (\text{водн. р-р})} \underset{\text{этанол}}{CH_3-CH_2-OH}$$

Легче всего гидролизу подвергаются третичные галогенопроизводные углеводородов, труднее — первичные.

Гидратация алкенов. Реакция гидратации алкенов проходит в присутствии кислотных катализаторов и лежит в основе промышленного получения таких спиртов, как этиловый, изопропиловый, *трет*-бутиловый. Присоединение воды к несимметричным алкенам идёт *по правилу Марковникова*:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

пропен — пропанол-2 (изопропиловый спирт)

Восстановление карбонильных соединений (альдегидов и кетонов). При каталитическом восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, а кетонов — вторичные, причём в качестве катализатора используется платина:

$$CH_3{-}CH_2{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \xrightarrow{H_2,\ Pt} H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

пропаналь — пропанол-1

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{H_2,\ Pt} H_3C{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

пропанон — пропанол-2

Взаимодействие с реактивом Гриньяра *(магнийорганический синтез)*. При взаимодействии карбонильных соединений с реактивом Гриньяра в растворе сухого диэтилового эфира получаются спирты, причём из альдегидов — вторичные, из кетонов — третичные:

$$CH_3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} + CH_3{-}CH_2{-}MgBr \longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle O\vdots MgBr}{\overset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\ Mg(OH)Br]{H_2O,\ H^+}$$

$$\xrightarrow[-\ Mg(OH)Br]{H_2O,\ H^+} CH_3{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3$$

бутанол-2

Первичные спирты можно получить, если в качестве карбонильного соединения использовать формальдегид или этиленоксид.

Промышленный синтез метанола. До 1923 г. метанол получали *сухой перегонкой* древесины — нагреванием без доступа воздуха. В продуктах сжижения образовавшихся паров был обнаружен и метиловый, или древесный, спирт (слово «метиловый» происходит от греческих слов и означает «древесное вино»).

В настоящее время метанол получают из *синтез-газа*. Реакцию проводят под давлением 5–10 МПа с использованием оксидных катализаторов (CuO, ZnO, Cr_2O_3) в интервале температур 250–400 °C:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t,\ p,\ \text{кат.}} CH_3OH$$

Получение этанола ферментативным гидролизом сахаров (спиртовое брожение). Ферментативный гидролиз сахаров под действием дрожжей известен очень давно. Приводим схему этого процесса:

$$\underset{\text{сахар}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{\text{ферменты}} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow[- CO_2]{\text{ферменты}} C_2H_5OH$$

Сахар извлекали из сахарной патоки, содержащейся в сахарном тростнике, либо из крахмала зерновых культур. Так, при брожении виноградного сока образуется виноградное вино с содержанием от 8 до 12 % этанола. При использовании в качестве исходного материала крахмала и винограда кроме этанола в незначительных количествах получалась смесь первичных спиртов: изопентиловый, пропиловый, изобутиловый. Эта смесь называется *сивушное масло* (от нем. *fusel* – «плохой напиток»).

Физические свойства спиртов. Водородная связь

Изучив физические свойства углеводородов, можно сделать заключение, что соединения с близкими молярными массами должны обладать и близкими температурами кипения.

Однако это соответствие далеко не всегда выполняется.

Например, температура кипения пропана (молярная масса 44 г/моль) равна –42 °C, а этанола (молярная масса 46 г/моль) +78 °C.

Почему? Такое различие в значениях температуры кипения углеводорода и спирта, имеющих близкие по значению молярные массы, объясняется тем, что *молекулы способны соединяться друг с другом* с участием межмолекулярных водородных связей, что и приводит к увеличению температур кипения.

***Межмолекулярная водородная связь* – невалентное взаимодействие между поляризованным атомом водорода одной молекулы и атомом электроотрицательного элемента – другой.**

Водородная связь обусловлена специфическими **особенностями атома водорода**, а именно:

а) при оттягивании связывающих электронов к более электроотрицательному атому ядро атома водорода «оголяется» и образуется *неэкранированный другими электронами протон*. При ионизации атома любого другого элемента в составе иона всё равно остаётся электронная оболочка, экранирующая ядро атома;

б) атом водорода имеет ничтожно *малый размер* по сравнению с размерами других атомов, вследствие чего он способен достаточно глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего, не соединённого с ним ковалентной связью отрицательно поляризованного атома.

Водородная связь примерно в 10 раз слабее обычной ковалентной связи. Энергия водородной связи находится в пределах от 4 до 60 кДж/моль (водородная связь обозначена пунктиром):

Длина связи: 0,107 (O—H), 0,166 (H···O)

$$>O—H\cdots O<$$ $$>N—H\cdots O<$$

Энергия связи: 25 кДж/моль; 10 кДж/моль

В молекулах спиртов за счёт межмолекулярных водородных связей образуются *ассоциаты*:

$$\underset{\substack{|\\R}}{\overset{\delta^-}{O}}—\overset{\delta^+}{H}\cdots\overset{\delta^-}{O}(R)—\overset{\delta^+}{H}\cdots\overset{\delta^-}{O}(R)—\overset{\delta^+}{H} \quad \text{или} \quad \left(\begin{matrix}R\\|\\O—H\end{matrix}\right)_n$$

Спирты разветвлённого строения имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им неразветвлённые.

Если число гидроксильных групп в молекуле возрастает, то резко увеличивается и температура кипения вещества. Для этиленгликоля $CH_2OH—CH_2OH$ она составляет 197 °C, а для глицерина $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$ – 290 °C. Низшие спирты (до C_{11}) – бесцветные *жидкости* со специфическим запахом. Высшие спирты – *твёрдые вещества*. Наличие гидроксильных групп в молекулах спиртов способствует их растворимости в воде, а увеличение числа углеродных атомов приводит к резкому уменьшению их растворимости.

При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам или фенолам температуры кипения и плавления резко возрастают (табл. 9).

Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. Спирты легче воды.

Таблица 9. Физические свойства некоторых спиртов

Название спирта	Формула спирта	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность, г/см^3
Метанол	CH_3OH	–97,8	64,7	0,793
Этанол	CH_3CH_2OH	–117,3	78,3	0,790
Пропанол-1	$CH_3CH_2CH_2OH$	–127	97,2	0,804
Пропанол-2	$CH_3CH(OH)CH_3$	–88	82,2	0,785
Бутанол-1	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	–79,9	117,7	0,809
2-Метилпропанол-1	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	–108	108,4	0,801
Пентанол-1	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	–78,2	138	0,814
Деканол-1	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	6,0	231,0	0,829

Растворимость спиртов в воде. В четыре демонстрационные пробирки наливаем по 20 мл воды, подкрашенной перманганатом калия. Затем в первую пробирку добавляем 4 мл этилового спирта, во вторую – пропилового, в третью – бутилового, в четвёртую – пентилового. Пробирки встряхиваем и даём им отстояться. В первых двух пробирках спирты растворяются полностью, бутиловый спирт растворяется частично, а пентиловый спирт не растворяется.

Основные представители одноатомных спиртов

Простейший представитель гомологического ряда одноатомных алифатических спиртов – ***метанол*** CH_3OH. **Метанол чрезвычайно токсичен**. Подобно другому спирту – этанолу, он обладает опьяняющим действием, но гораздо более ядовит, что, по-видимому, объясняется его окислением в организме до формальдегида и муравьиной кислоты. Смерть при отравлении метанолом происходит от паралича дыхательных путей. На рисунке 44 изображён старый плакат, призывающий осторожно относиться к метанолу.

Метиловый спирт – важнейший продукт промышленного органического синтеза.

«Свекольные добавки к бензину» – под таким заголовком в 1989 г. была опубликована статья в одной из немецких газет. Объединение автомобильного технадзора Баварии провело эксперимент: 500 автомобилей местной полиции заправля-



Рис. 44. Плакат, предупреждающий об опасности метанола

лись со специальной бензоколонки. При заполнении бака обычным бензином туда одновременно добавляли и немного «биометанола», который получали из отходов сахарной свёклы. При этом удалось значительно улучшить состояние окружающей среды: снизить содержание в выхлопных газах CO на 30 %. Правда, от метанола как от перспективного в экологическом отношении топлива всё-таки пришлось отказаться, поскольку на одно и то же расстояние его расходуется в 1,8 раза больше, чем бензина.

Этанол (винный спирт) — бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом. Смешивается с водой в любых соотношениях. В технике этанол занимает первое место среди других органических продуктов. В больших количествах он используется в производстве дивинила — мономера для получения синтетического каучука, диэтилового эфира, этилацетата, этилена высокой чистоты. Этанол также широко используется как растворитель, особенно в производстве фармацевтических и душистых веществ. Этиловый спирт — хорошее антисептическое средство.

По-видимому, первым описал «винный спирт» (этиловый) испанский врач и алхимик Арнольд Виллановский (1240–1311), назвав его «водой жизни» *(aqua vitae)*. Алхимики именовали этиловый спирт «огненной водой», считая, что этанол способен растворить философский камень и таким образом открыть путь к получению «эликсира жизни». Немецкий врач и естествоиспытатель Парацельс назвал этиловый спирт алкоголем. Ранее это слово применялось древними арабами в более широком смысле: так назывались любые легколетучие вещества (от арабск. *alkuhl* — «тонкий порошок»).

Основные выводы

1. Спирты могут быть получены при гидролизе галогенопроизводных углеводородов, гидратации алкенов, восстановлении карбонильных соединений.
2. Важнейший лабораторный метод синтеза спиртов — использование реактива Гриньяра.
3. Между молекулами спиртов существуют водородные связи, что значительно повышает их температуры кипения и плавления по сравнению с изомерными им простыми эфирами.

Ключевые понятия. Метанол • Этанол • Магнийорганический синтез • Водородная связь

Вопросы и задания

◇ **1.** Укажите различные способы получения пропанола-2, используя в качестве исходных органические соединения. Запишите соответствующие уравнения реакций, обозначив условия их осуществления.

◇ **2.** Предложите методы синтеза следующих спиртов с использованием *реактива Гриньяра*: октанол-1; 3-метилпентанол-1; 2-метилпропанол-2; изобутиловый спирт; 2,2-диметилгексанол-3.

◇ **3.** Объясните, почему водородная связь возникает между: а) молекулами спиртов; б) молекулами карбоновых кислот; в) молекулами воды; г) молекулами аммиака; д) молекулами спиртов и молекулами воды; е) молекулами карбоновых кислот и молекулами воды.

❖ **4.** Из приведённого ниже перечня выберите вещества, между молекулами которых существуют водородные связи: метан, метаналь, метанол, муравьиная кислота, метилбромид. Как наличие водородных связей сказывается на свойствах перечисленных веществ?

❖ **5.** Почему с увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта резко снижается его растворимость в воде?

◆ **6.** Установка для синтеза метанола производит примерно 1800 т метанола в сутки. Выход метанола составляет 95 % от теоретически возможного. Полученный товарный метанол имеет чистоту 99,95 %. Вычислите объём (н. у.) водорода и оксида углерода (II), которые потребуются для синтеза метанола за сутки.

◆ **7.** Одним из способов получения этанола является гидролиз древесины с последующим брожением полученных углеводов. В сухой хвойной древесине массовая доля целлюлозы составляет примерно 75 %. Из 1 т сухой хвойной древесины можно получить этанол массой примерно 150–180 кг. Рассчитайте выход этанола от теоретически возможного.

§ 36. Строение гидроксильной группы. Химические свойства спиртов. Синтезы на основе метанола

Химические свойства спиртов во многом объясняются наличием в их молекулах гидроксильной группы –OH, поэтому такая группа называется *функциональной*.

Особенности электронного строения гидроксильной группы

Атом кислорода в молекуле спирта находится в sp^3-гибридном состоянии. Величина валентного угла близка к тетраэдрическому. За счёт двух

неспаренных электронов на sp^3-орбиталях кислород образует две ковалентные полярные σ-связи с соседними углеродным и водородным атомами.

На двух других sp^3-гибридных орбиталях атом кислорода содержит две неподелённые пары электронов. Таким образом, на атоме кислорода сосредоточен частичный отрицательный заряд (δ^-).

$$R \rightarrow \overset{\delta^-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}} \leftarrow \overset{\delta^+}{H}$$

Связи С—О и О—Н — ковалентные полярные. Последняя является более полярной, так как разность в электроотрицательности у атома кислорода и водорода больше, чем у атома кислорода и углерода. В химических реакциях более полярная связь О—Н может гетеролитически разрываться с образованием катиона водорода (H^+). Это и обусловливает кислотные свойства спиртов.

Атом углерода, связанный с гидроксильной группой —ОН, имеет дефицит электронной плотности, следовательно, он может быть объектом атаки нуклеофильного реагента.

Химические свойства спиртов

Кислотные свойства

1. Спирты — очень слабые кислоты. Они не вызывают изменения окраски индикатора и взаимодействуют только с активными металлами с выделением водорода и образованием алкоголятов — бесцветных, легко гидролизуемых твёрдых веществ:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow \underset{\text{этилат натрия}}{2C_2H_5ONa} + H_2\uparrow$$

С увеличением длины углеводородного радикала кислотные свойства спиртов снижаются.

Горение спиртов. В фарфоровые чашки наливаем спирты в такой последовательности: этиловый, пропиловый, бутиловый, пентиловый — и поджигаем. С увеличением молекулярной массы и содержания углерода в молекулах спиртов светимость пламени возрастает. Высшие спирты горят коптящим пламенем.

Взаимодействие спирта с натрием. В маленькую пробирку наливаем 2 мл этилового спирта и добавляем 2–3 кусочка натрия, высушенных фильтровальной бумагой. К отверстию пробирки подносим зажжённую лучину. Выделяющийся газ — водород. После того как весь натрий прореагирует, пробирку охлаждаем в стакане с водой. При охлаждении выпадает осадок алкоголята натрия. К алкоголяту натрия добавляем немного воды и 1–2 капли раствора фенолфталеина. Индикатор указывает на щелочную реакцию.

Октиловый спирт настолько спокойно реагирует с калием, что в лабораторных условиях его применяют для уничтожения остатков этого металла.

Лёгкость разрыва связи О—Н ослабевает в ряду: первичный > вторичный > третичный спирты.

2. Спирты практически не взаимодействуют со щелочами. Равновесие в реакциях с гидроксидом натрия почти полностью смещено в сторону исходных соединений:

$$C_2H_5OH + NaOH \rightleftarrows C_2H_5ONa + H_2O$$

Значит, вода по кислотным свойствам превосходит спирт: она как более сильная кислота вытесняет из солей более слабую кислоту (C_2H_5OH).

Реакция нуклеофильного замещения. В спиртах связь С—О поляризована, что обеспечивает спиртам возможность атаки нуклеофильными реагентами. В процессе разрыва связи С—О происходит замещение гидроксильной группы другими нуклеофилами (реакции S_N):

$$\geqslant C \vdots \overset{\delta^-}{O} - \overset{\delta^+}{H}$$

Одной из таких реакций является взаимодействие спиртов с галогеноводородами или с их концентрированными водными растворами:

$$CH_3-CH_2-\boxed{OH + H}-Br \rightleftarrows \underset{\text{бромэтан}}{CH_3-CH_2-Br} + H_2O$$

Для того чтобы обеспечить лёгкое отщепление гидроксильной группы, в качестве катализатора используют серную кислоту. Она *протонирует* атом кислорода гидроксильной группы (т. е. протон молекулы кислоты атакует атом кислорода гидроксильной группы молекулы спирта), тем самым активируя молекулу спирта. Образующийся протонированный спирт легко взаимодействует с галогенид-анионом:

$$CH_3-CH_2-\ddot{\underset{..}{O}}-H + H^+ \rightarrow \left[CH_3-CH_2-\overset{+}{\underset{H}{\underset{|}{O}}}-H \right]$$

$$\left[CH_3-CH_2-\overset{+}{\underset{H}{\underset{|}{O}}}-H \right] + Br^- \rightarrow CH_3-CH_2-Br + H_2O$$

Взаимодействие этилового спирта с бромоводородом (синтез бромэтана).

В круглодонную колбу наливаем 10 мл концентрированной серной кислоты и добавляем 10 мл спирта, происходит образование этилсерной кислоты. Охладив колбу, добавляем 10 мл воды и 5–7 г бромида калия. Закрепляем колбу в лапке штатива и собираем прибор (рис. 45). Колбу нагреваем на сильном пламени. Капли тяжёлого этилбромида падают на дно пробирки, охлаждаемой в стакане со льдом, и образуют слой маслянистой жидкости. Когда отогнано необходимое количество вещества, гасим спиртовку и убираем колбу-приёмник.

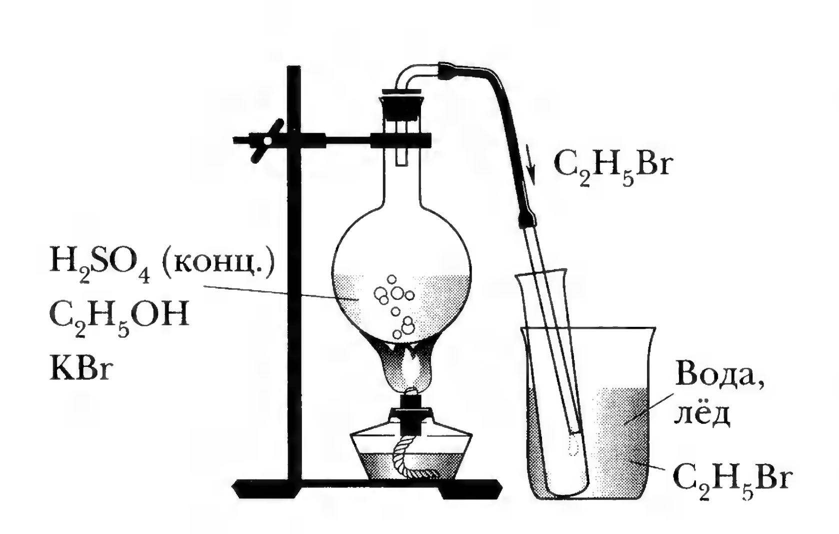


Рис. 45. Синтез бромэтана

Условия взаимодействия спиртов с галогеноводородами зависят от природы реагирующих веществ. Третичные спирты реагируют легче, чем вторичные, а последние превосходят первичные. С увеличением длины углеводородного радикала реакционная способность спирта понижается. Активность галогеноводородов в этой реакции уменьшается в ряду:

$$HI > HBr > HCl$$

Хлороводородная кислота HCl при комнатной температуре реагирует только с третичными спиртами. Для первичных и вторичных требуется использование катализатора – хлорида цинка $ZnCl_2$.

Реакция с газообразным хлороводородом в присутствии хлорида цинка (*проба Лукаса*) позволяет различить первичные, вторичные и третичные спирты:

$$ROH + HCl\,(г.) \xrightarrow{ZnCl_2} RCl + H_2O$$

Слой образующегося алкилгалогенида в случае третичных спиртов появляется фактически сразу же после смешения реагентов – меньше чем за минуту. Для вторичных спиртов эта реакция заканчивается через 15 минут. А вот первичные спирты реагируют значительно медленнее: для завершения реакции требуется более 30 минут.

Реакция окисления спиртов. Первичные спирты окисляются до соответствующих альдегидов, а вторичные – до кетонов:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-Cu,\ -H_2O]{CuO,\ t} CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

этанол — этаналь

Для первичных и вторичных одноатомных спиртов, которые легко окисляются, **качественной реакцией** является взаимодействие их с раствором дихромата калия в серной кислоте. Оранжевая окраска гидратированного иона ($Cr_2O_7^{2-}$) исчезает, а появляется зеленоватая окраска, характерная для иона (Cr^{3+}). Эта смена окраски позволяет определять даже следовые количества спиртов:

$$3CH_3-CH_2-OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

В более жёстких условиях (при нагревании) окисление первичных спиртов идёт до *кислот*:

$$3CH_3CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \xrightarrow{t} 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O$$

уксусная кислота

Третичные спирты устойчивы к окислению в щелочной и нейтральной среде. В жёстких условиях они окисляются с расщеплением связей С—С и образованием кетонов и карбоновых кислот.

При полном окислении (горении) спиртов образуются, как и в случае углеводородов, углекислый газ и вода. Эта реакция экзотермическая. Так, при сгорании 1 моль этанола выделяется 1370 кДж тепла:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \xrightarrow{t} 2CO_2 + 3H_2O + 1370\ кДж$$

Дегидратация спиртов. Спирты взаимодействуют при нагревании с концентрированной серной кислотой. В зависимости от температуры и относительных количеств исходного спирта и кислоты возможно образование различных продуктов: *простых эфиров* (R—O—R) или *алкенов*.

Так, при избытке этанола образуется диэтиловый эфир *(межмолекулярная дегидратация)*.

А при избытке серной кислоты по отношению к исходному спирту в более жёстких условиях (180 °С) образуется алкен – этилен *(внутримолекулярная дегидратация)*:

$$CH_3-CH_2-O-H + H-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\text{ (конц.)}, 140\,^\circ C}$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\text{ (конц.)}, 140\,^\circ C} \underset{\text{диэтиловый эфир}}{CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3}$$

$$\underset{\quad H \qquad OH}{CH_2-CH_2} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\text{ (конц.)}, 180\,^\circ C} \underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2}$$

Отщепление молекулы воды от вторичных и третичных спиртов подчиняется *правилу Зайцева*, т. е. атом водорода в молекуле спирта отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного углеродного атома:

$$\underset{\substack{OH \quad H \\ \text{бутанол-2} \\ \text{(вторичный спирт)}}}{CH_3-CH-CH-CH_3} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\text{ (конц.)}, t} \underset{\text{бутен-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

Реакция этерификации. Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами называется ***реакцией этерификации*** (от лат. *ether* – «эфир»). В результате образуются *сложные эфиры*, общая формула которых выглядит следующим образом:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OR'\end{matrix}$$

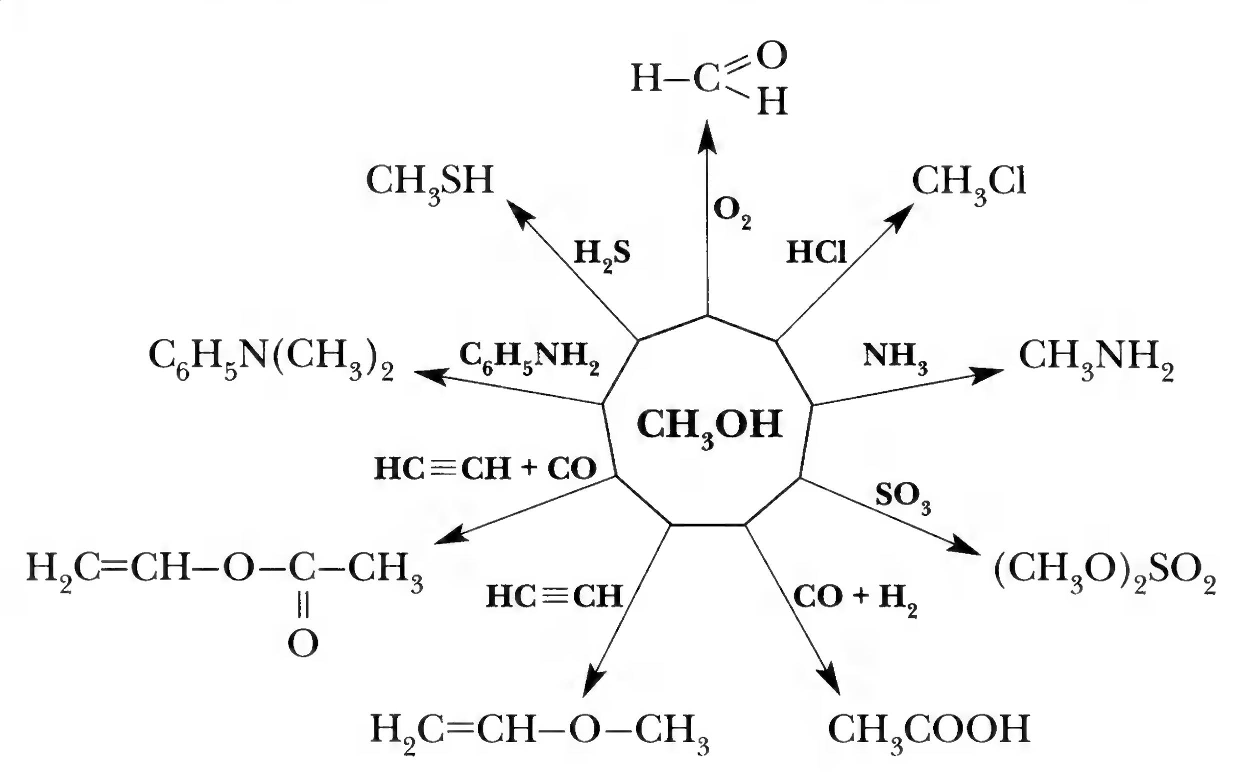
Доказано, что при образовании сложного эфира от молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от кислоты – гидроксигруппа:

$$\underset{\substack{\text{уксусная кислота} \\ \text{(карбоновая кислота)}}}{CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}} + \underset{\substack{\text{этанол} \\ \text{(спирт)}}}{HO-CH_2-CH_3} \overset{H^+, t}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{этилацетат} \\ \text{(сложный эфир)}}}{CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-CH_2-CH_3\end{matrix}} + H_2O$$

Реакция этерификации протекает в присутствии сильных минеральных кислот (чаще всего серной) в качестве катализатора и является обратимой. Более подробно с механизмом этой реакции мы познакомимся в § 46.

Синтезы на основе метанола

Метанол (метиловый спирт) – важнейший продукт промышленного органического синтеза, используется в качестве растворителя, исходного соединения для получения формальдегида, топлива для гоночных машин и др. Основные пути синтезов на основе метанола можно проследить по следующей схеме:



Основные выводы

1. Спирты проявляют кислотные свойства, но более слабые, чем вода.
2. В молекулах спиртов гидроксильная группа может быть замещена на галогенид-ион. Быстрее всего происходит замещение гидроксигруппы в третичных спиртах, медленнее – у первичных спиртов.
3. Спирты вступают в реакции внутри- и межмолекулярной дегидратации. В первом случае образуются алкены, во втором – простые эфиры.
4. Первичные и вторичные спирты легко окисляются. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, вторичные – кетоны. Третичные спирты в обычных условиях не окисляются.
5. Спирты взаимодействуют с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров *(реакция этерификации)*.

Ключевые понятия. Реактив Лукаса • Галоформная реакция • Меж- и внутримолекулярная дегидратация • Этерификация

Вопросы и задания

◇ **1.** Почему для получения галогенопроизводных алканов используют реакцию спиртов с галогеноводородными кислотами, а не с их солями?

◇ **2.** В чём роль серной кислоты при взаимодействии спиртов с галогеноводородами?

◇ **3.** Сопоставьте кислотность следующих спиртов и расположите их в ряд по возрастанию кислотных свойств:
а) метанол, пропанол-1, пропанол-2, этанол, 2-метилпропанол-2;
б) 2-хлорпропанол-1, 3-хлорпропанол-1, пропанол-1, бутанол-1.

❖ **4.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
а) этанол → этилен → этилхлорид → этанол → диэтиловый эфир;
б) пропанол-1 → пропен → 2-бромпропан → пропен → пропанол-2;
в) бутанол-2 → бутен-2 → бутанол-2 → бутанон.
Укажите условия осуществления реакций.

❖ **5.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно охарактеризовать свойства спиртов: а) метилового, б) изопропилового.

◆ **6.** Как осуществить синтез:
а) диизопропилового эфира из метана;
б) пропилового спирта из изопропилового;
в) изопропилового спирта из бутилового?
Запишите уравнения реакций, укажите условия их осуществления.

◆ **7.** Вычислите массу эфира, который образуется при взаимодействии этилового спирта массой 34,5 г и уксусной кислоты массой 30 г, если его выход составляет 75 % от теоретически возможного.

§ 37. Многоатомные спирты

Многоатомными спиртами **называются органические соединения, в молекулах которых содержатся две или более гидроксильные группы.**

Основой названия многоатомных спиртов служит название предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов. После основы суффиксами **-ди-**, **-три-** и т. д. указывают число гидроксильных групп –OH, а цифрами – их положение в углеродной цепи. Для простейших многоатомных спиртов распространены также тривиальные названия. Приведём примеры формул и названий многоатомных спиртов:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - & CH_2 \\ | & | \\ OH & OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_3 \\ | & | & \\ OH & OH & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{array}$$

этандиол-1,2 (этиленгликоль) — пропандиол-1,2 (пропиленгликоль) — пропантриол-1,2,3 (глицерин)

Соединения, молекулы которых содержат при одном углеродном атоме две или более гидроксильные группы, *крайне неустойчивы* и при обычных условиях не существуют.

Присутствие нескольких гидроксильных групп придаёт веществам сладкий вкус. Двухатомные спирты называются *гликолями*. Само название «гликоль» происходит от греческого слова *glykos*, означающего «сладкий».

Типичным представителем двухатомных спиртов является *этиленгликоль* (этандиол).

Этиленгликоль – при обычных условиях вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус, температура кипения 198 °С. Он значительно понижает температуру замерзания воды при растворении. Так, например, 25%-й водный раствор этиленгликоля замерзает при –12 °С, а 60%-й раствор – при –49 °С. Это свойство этиленгликоля используют для приготовления *антифриза* (от греч. *anti* – «против» и англ. *freeze* – «замерзать») – низкозамерзающей жидкости, применяемой для охлаждения двигателей внутреннего сгорания и различных установок, работающих при температуре ниже 0 °С . Этиленгликоль – сильный яд!

Этиленгликоль имеет важное промышленное значение. Из этиленгликоля и двухосно́вной ароматической терефталевой кислоты $HOOC{-}C_6H_4{-}COOH$ получают полимер, из которого изготовляют волокно – *лавсан*.

Получение этиленгликоля. Рассмотрим некоторые способы получения этиленгликоля.

Окисление алкенов раствором перманганата калия в нейтральной и слабощелочной среде *(реакция Вагнера)* при комнатной температуре:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3HOCH_2CH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

Щелочный гидролиз 1,2-дигалогенэтана:

$$\underset{\displaystyle Br\quad\;\; Br}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow[-\,2KBr]{2KOH} \underset{\displaystyle OH\quad OH}{CH_2{-}CH_2}$$

Промышленный метод – гидролиз этиленоксида, который, в свою очередь, образуется при каталитическом окислении этилена кислородом воздуха:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_2,\ Ag,\ 300\ ^\circ C} \underset{\displaystyle \diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} \underset{\displaystyle OH\quad OH}{CH_2{-}CH_2}$$

этиленоксид

Гликоли обладают всеми основными свойствами спиртов: взаимодействуют со щелочными металлами, галогеноводородами, вступают в реакцию этерификации и т. д.

Химические свойства многоатомных спиртов

Взаимодействие с металлическим натрием. Эта реакция идёт достаточно легко с участием первой гидроксильной группы этиленгликоля. Замещение на натрий атома водорода второй гидроксильной группы в молекуле гликоля происходит уже в жёстких условиях из-за электронодонорного влияния *гликолят-аниона*. Приведём схему этого процесса:

$$\underset{\displaystyle OH\quad OH}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow[-H_2]{Na} \underset{\displaystyle OH\quad ONa}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{Na,\ 150\ ^\circ C} \underset{\displaystyle ONa\quad ONa}{CH_2{-}CH_2}$$

гликолят натрия

Взаимодействие с гидроксидами металлов. Так, при взаимодействии этиленгликоля с гидроксидом меди (II) в щелочной среде образуется чернильно-синий раствор гликолята меди (II):

$$\underset{\displaystyle OH\quad OH}{CH_2{-}CH_2} + Cu(OH)_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_2C{-}O & & {}^{H}\searrow O{-}CH_2 \\ | & \diagdown\ Cu\ \swarrow & | \\ H_2C{-}O_{\searrow H} & \nearrow\ \ \ \searrow & O{-}CH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

Эта реакция является *качественной* на многоатомные спирты.

Реакция межмолекулярной дегидратации. В эту реакцию гликоли могут вступать подобно одноатомным спиртам в присутствии серной кислоты. При межмолекулярной дегидратации этиленгликоля, которая идёт в более мягких условиях и при наличии избытка гликоля в сравнении с серной кислотой, образуется *1,4-диоксан* — растворитель, обладающий ценными свойствами: он одинаково хорошо смешивается с водой и с неполярными органическими жидкостями:

$$\begin{matrix} CH_2{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO{-}CH_2 \\ | \\ HO{-}CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[-2H_2O]{H_2SO_4\ (разб.),\ t} \begin{matrix} & O & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & O & \end{matrix}$$

1,4-диоксан

Глицерин

Глицерин — простейший представитель трёхатомных спиртов, при обычных условиях бесцветная вязкая сиропообразная гигроскопичная жидкость, сладкая на вкус, с температурой плавления 17 °C и температурой

кипения 290 °C; плотность глицерина – 1,26 г/см^3. Он смешивается с водой в любых соотношениях. Глицерин не ядовит, имеет важное биологическое и промышленное значение. Глицерин применяется в пищевой промышленности (добавляется в кондитерские изделия, ликёры и т. д.), в парфюмерии. Глицерин является исходным веществом для получения *тринитроглицерина*, из которого, в свою очередь, изготавливают *динамит*.

Получение глицерина. Глицерин впервые получил шведский химик Карл Вильгельм Шееле в 1779 г. Нагревая оливковое масло с кислотой, он выделил маслянистую жидкость, сладкую на вкус. Новое вещество получило название *глицерин* (от греч. *glykos* – *«сладкий»*).

В настоящее время глицерин получают в основном синтетическим путём, используя в качестве исходного сырья пропен, образующийся в процессе крекинга нефти. Пропен подвергают *аллильному хлорированию*. Полная схема промышленного синтеза глицерина представлена ниже:

$$\underset{\text{пропен}}{H_2C{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2,\ 300\ °C} \underset{\text{аллилхлорид}}{H_2C{=}CH{-}CH_2Cl} \xrightarrow{HOCl}$$

$$\xrightarrow{HOCl} \underset{Cl\quad\ OH\quad\ Cl}{H_2C-CH-CH_2} \xrightarrow[-\,2Cl^-]{2OH^-} \underset{OH\ \ OH\quad OH}{H_2C-CH-CH_2}$$

Химические свойства глицерина. Химические свойства глицерина обусловлены наличием гидроксильных групп: он, так же как гликоли и одноатомные спирты, реагирует *с активными металлами* и *галогеноводородами*.

Подобно этиленгликолю глицерин взаимодействует со свежеосаждённым гидроксидом меди (II) в щелочной среде:

$$2\,\begin{matrix} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} + Cu(OH)_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_2C{-}O \\ | \\ HC{-}O \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!{\begin{matrix}\searrow \\ \nearrow\end{matrix}}\!Cu\!{\begin{matrix}\swarrow \\ \nwarrow\end{matrix}}\!\!\begin{matrix} O{-}CH_2 \\ | \\ O{-}CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

(в каждой половине комплекса вторичный атом O связан водородной связью с H группы OH при CH_2)

глицерат меди (II)

Ярко-синее окрашивание раствора в результате образования комплексного соединения *глицерата меди (II)* свидетельствует о присутствии многоатомного спирта. Это **качественная реакция на многоатомные спирты**.

Глицерин реагирует с неорганическими и органическими кислотами с образованием сложных эфиров (*реакция этерификации*).

Так, при взаимодействии глицерина с азотной кислотой образуется сложный эфир — нитроглицерин (или тринитрат глицерина):

$$\begin{array}{l} CH_2{-}O\boxed{H + HO}{-}NO_2 \\ | \\ CH{-}O\boxed{H + HO}{-}NO_2 \\ | \\ CH_2{-}O\boxed{H + HO}{-}NO_2 \end{array} \xrightarrow{H_2SO_4\text{ (конц.)}} \begin{array}{l} CH_2{-}O{-}NO_2 \\ | \\ CH{-}O{-}NO_2 \\ | \\ CH_2{-}O{-}NO_2 \end{array} + 3H_2O$$

тринитрат глицерина

Впервые нитроглицерин был получен в 1846 г. итальянским химиком Асканьо Собреро, который нагрел глицерин со смесью серной и азотной кислот и получил тринитрат глицерина. Новое вещество стали применять в военных целях. Однако при транспортировке оно взрывалось от сотрясения и удара. «Укротить» тринитрат глицерина удалось шведскому инженеру-химику, изобретателю и промышленнику Альфреду Нобелю. В 1866 г. после многочисленных экспериментов учёный обнаружил, что пропитанная нитроглицерином инфузорная земля (кизельгур) безопасна при хранении и транспортировке, но сохраняет взрывчатые свойства. Так был изобретён *динамит*.

Тринитроглицерин нашёл применение и в медицине: 1%-й раствор нитроглицерина в масле расширяет сосуды, питающие сердечную мышцу.

Основные выводы

1. Многоатомные спирты проявляют свойства, характерные для всех спиртов: взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами, вступают в реакции замещения водорода на металл, в реакцию дегидратации и т. д.
2. Качественная реакция на многоатомные спирты — взаимодействие с гидроксидом меди (II) в щелочной среде с образованием комплекса ярко-синего цвета.
3. При нитровании многоатомных спиртов нитрующей смесью образуются нитроэфиры.

Ключевые понятия. Многоатомные спирты • Этиленгликоль • Глицерин • Аллильное хлорирование • Качественная реакция на многоатомные спирты

Вопросы и задания

❖ **1.** Напишите структурные формулы двухатомных спиртов состава $C_4H_8(OH)_2$. Укажите, какие из них не могут существовать в свободном виде и почему?

◇ **2.** Запишите структурные формулы изомерных соединений состава $C_3H_8O_2$. Какие из них устойчивы? Назовите их.

◇ **3.** В четырёх склянках без этикеток находятся вещества: этиленгликоль, *н*-гексан, толуол, этанол. Как химическим путём определить, какое вещество находится в каждой из склянок? Составьте план распознавания этих веществ и напишите уравнения реакций.

❖ **4.** Запишите уравнение реакции поликонденсации с участием этиленгликоля и терефталевой кислоты, которая лежит в основе промышленного получения волокна лавсана.

◇ **5.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) карбид кальция → 1,4-диоксан;

б) пропан → тринитроглицерин;

в) карбид алюминия → гликолят меди (II).

§ 38. Общая характеристика, классификация, строение и получение фенолов

Фенолами **называются производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько водородных атомов ароматического кольца замещены на гидроксильные группы.**

Группы –OH фенолов называют *фенольными гидроксильными группами.* Если в составе молекулы гидроксилсодержащего соединения имеется ароматический радикал, а гидрокси-группа –OH не соединена с ним непосредственно, такие органические соединения относят к ароматическим спиртам. Например, в молекуле бензилового спирта группа –OH отделена от бензольного кольца метиленовым фрагментом CH_2. Приведём для сравнения формулы фенола и ароматического спирта:

$C_6H_5{-}OH$ — фенол

$C_6H_5{-}CH_2{-}OH$ — бензиловый спирт

Классификация фенолов и их распространённость в природе

По числу гидроксильных групп в ароматическом кольце различают одно-, двух- и трёхатомные фенолы. Для большинства фенолов и некоторых их гомологов используются тривиальные названия, принятые номенклатурой ИЮПАК.

Двухатомные фенолы

пирокатехин (1,2-дигидроксибензол) резорцин (1,3-дигидроксибензол) гидрохинон (1,4-дигидроксибензол)

Трёхатомные фенолы



пирогаллол гидроксигидрохинон флороглюцин

Из каменноугольной смолы были выделены ближайшие гомологи фенола *о-, м-, п*-метилбензолы, или *крезолы*. Их структурные формулы:

о-крезол *м*-крезол *п*-крезол

Простейший из фенолов – гидроксибензол C_6H_5OH – был обнаружен впервые в 1834 г. в каменноугольном дёгте, из которого получали светильный газ. Отсюда и происхождение его названия: фенол (от греч. *phaino* – «освещать» и лат. *ol[eum]* – «масло»). Водный раствор фенола называют *карболовой кислотой*.

Многие фенолы и их производные, такие как лигниновые компоненты древесины, дубильные вещества, пигменты, представлены в растительном мире. В незначительных количествах фенол обнаружен в хвое сосен, в составе эфирного масла чёрной смородины. Двухатомный фенол – *пирокатехин* – присутствует в листьях тополя и в шелухе лука. Производное *пирогаллола* (галловая кислота) найдено в виде сложных эфиров в коре дуба, в листьях чайного дерева, в герани.

Физические свойства фенолов

Фенол – твёрдое, бесцветное, легкоплавкое (температура плавления 42 °C), очень гигроскопичное вещество с характерным запахом «карболки». Запах фенола в воздухе ощущается даже при таких незначительных концентрациях, как 4 мг/м^3.

Фенолы образуют более прочные межмолекулярные связи и поэтому менее летучи, чем спирты. Фенол плохо растворим в воде (≈ 8 %), на воздухе легко окисляется и приобретает розово-бурую окраску. При попадании на кожу фенол вызывает ожоги.

Двух- и трёхатомные фенолы – твёрдые кристаллические вещества; лучше растворяются в воде, чем фенол, из-за большего числа гидроксильных групп в молекуле; хорошо растворимы в полярных органических растворителях, менее летучи, чем сам фенол.

Гидрохинон – кристаллическое вещество с температурой плавления 170 °C.

Пирокатехины с длинноцепочными алкильными радикалами обладают сильным физиологическим действием, являясь кожно-нарывными агентами.

Строение молекулы фенола

Свойства фенолов в существенной степени отличаются от свойств других гидроксилсодержащих органических соединений – спиртов. Причина этого в электронном строении молекулы фенола, во взаимном влиянии как ароматического кольца на кислотно-основные свойства гидроксильной группы, так и самой гидроксильной группы на распределение электронной плотности в бензольном кольце.

Исследования строения молекул спирта и фенола методом рентгеноструктурного анализа показали: длина связи O–H в молекуле фенола (0,097 нм) больше, чем в молекуле спирта (0,095 нм), а длина связи C–O, наоборот, в молекуле фенола меньше (0,136 нм), а в молекуле спирта больше (0,142 нм). Таким образом, атом водорода группы –OH в молекуле фенола более подвижен, легче отщепляется и замещается на атом металла.

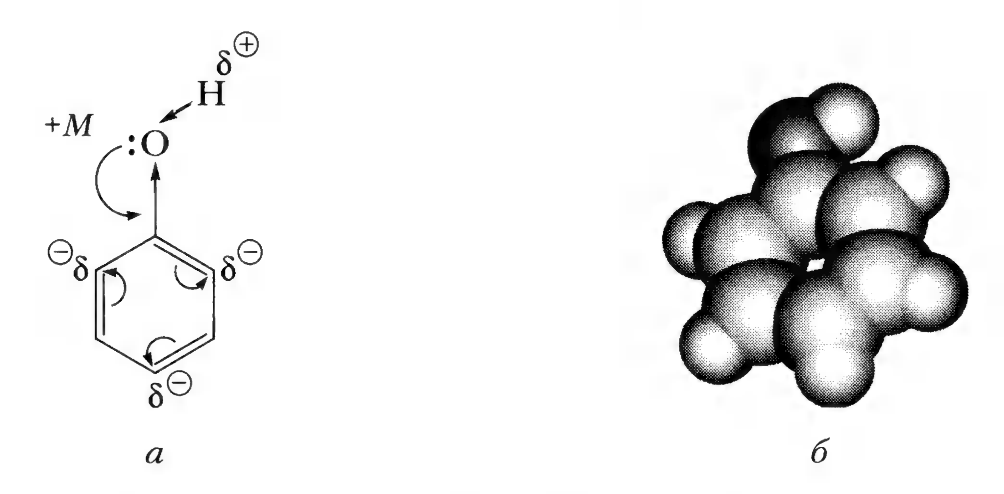


Рис. 46. Распределение электронной плотности в молекуле фенола *(а)*, масштабная модель молекулы фенола *(б)*

Кислотный характер атома водорода группы –OH, расположенной непосредственно при бензольном кольце, объясняется в первую очередь имеющимся *p-,π*-сопряжением: обобществлением электронов бензольного кольца и неподелённой пары кислорода гидроксильной группы. На рисунке 46 эффект сопряжения (+*M*-эффект) показан изогнутой стрелкой.

Большая склонность к диссоциации с отрывом H^+ для фенола в сравнении с таким же процессом для алифатического спирта обусловлена и тем, что в отличие от алкоголят-аниона фенолят-анион стабилизирован за счёт делокализации отрицательного заряда, что представлено ниже соответствующими резонансными структурами:

$^-$O ⟷ O ⟷ O ⟷ O

Получение и применение фенолов

Методы получения фенолов. Фенол выделяют из продуктов переработки каменного угля.

Возможные пути синтеза фенола представлены на рисунке 39. Как для получения алифатических спиртов исходным сырьём могут служить алкены, так для синтеза фенолов – ароматические углеводороды.

Образование фенола при взаимодействии хлорбензола с гидроксидом натрия происходит в жёстких условиях: при температуре 300 °С и давлении 250 атм.

Основным *промышленным способом* получения фенола является окисление изопропилбензола *(кумола)*. В результате автокаталитического окисления (***автоокисление*** – самопроизвольное окисление веществ кислородом воздуха) при температуре 100 °С кумол превращается в гидроперекись кумола, которая при нагревании с разбавленной серной кислотой разлагается, образуя наряду с фенолом другой необходимый для химической промышленности продукт – ацетон (на 1 кг фенола при кумольном методе синтеза образуется 0,6 кг ацетона).

Метод жидкофазного окисления кумола – ***кумольный метод получения фенола*** — открыт, разработан и внедрён в нашей стране в 1942 г. группой отечественных химиков Р.Ю. Удрисом, Б.Д. Кружаловым, М.С. Немцовым и П.Г. Сергеевым.

Другой способ получения фенола заключается в сплавлении солей (натриевых или калиевых) ароматических сульфокислот с твёрдой щёлочью при температуре 300 °С.

Важным *лабораторным методом* синтеза фенолов является разложение солей диазония. Подробнее с этой интересной реакцией вы познакомитесь в § 56. При взаимодействии анилина $C_6H_5NH_2$ с азотистой кислотой, получаемой из нитрита натрия и соляной кислоты при температуре 0–4 °С, образуется *соль диазония*. Гидролиз этой соли и приводит к фенолу.

Применение фенола. Фенол обладает антисептическим действием и применяется в виде 3%-го раствора для дезинфекции. Значительные количества фенола требуются при производстве синтетических волокон, лекарственных препаратов, красителей, пестицидов, пикриновой кислоты (взрывчатого вещества), моющих средств, *фенолоформальдегидных смол*.

В конце XIX в. шотландский врач Джозеф Листер провёл первую антисептическую операцию, использовав фенол в качестве *антисептика* (от греч. *anti* – «против» и греч. *septikos* – «гнилостный»). Антисептики – химические вещества, вызывающие гибель микробов. Последователь Пастера, Листер утверждал, что все послеоперационные осложнения и заражения ран происходят вследствие попадания в них живых организмов, являющихся возбудителями инфекций. В 1868 г. взвешенные в воздухе споры микроорганизмов Листер уничтожал, распыляя раствор фенола пульверизатором; этим раствором был обработан и хирургический инструмент. Впоследствии от фенола как антисептика пришлось отказаться из-за его способности вызывать сильные ожоги тканей. Его вытеснили более эффективные и менее раздражающие кожу производные фенола: 4-хлор-3,5-диметилфенол или 4-*н*-гексилрезорцин.

Механизм образования фенолоформальдегидных смол достаточно сложен. Первоначальный продукт реакции – *о*-гидроксибензиловый спирт – устойчив лишь в щелочной среде:

$$C_6H_5OH + H{-}C(H){=}O \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH$$

о-гидроксибензиловый спирт

В нейтральной и кислой среде гидроксибензиловые спирты, взаимодействуя друг с другом, вступают в *реакцию поликонденсации*.

Если фенол взят в избытке, образуются низкомолекулярные смолы – *новолаки:*

$$n\,HOC_6H_4CH_2OH + C_6H_5OH \longrightarrow HOC_6H_4{-}CH_2{-}[C_6H_2(OH){-}CH_2]_{n-1}{-}C_6H_4OH$$

новолак
(n = 10–12)

При некотором избытке формальдегида образуются продукты поликонденсации – *резолы*. Резолы с небольшой молекулярной массой (примерно 1000) используются в качестве клеев и лаков.

При дальнейшем нагревании резолов до 130–150 °C происходит сшивка феноло-формальдегидных цепей с образованием полимера с сетчатой структурой – *резита*, который является компонентом широко используемой пластмассы – карболита.

Гидрохинон используется в качестве антиоксиданта и ингибитора полимеризации, входит в состав фотографических проявителей.

Двухатомный фенол *резорцин* при взаимодействии с фталевым ангидридом образует краситель бледно-зелёного цвета – *флуоресцеин*. А конденсация самого фенола с фталевым ангидридом приводит к образованию хорошо известного кислотно-оснóвного индикатора – *фенолфталеина*.

Основные выводы

1. Сырьём для получения фенола может служить бензол. Фенол получают щелочным плавлением бензолсульфокислоты, щелочным гидролизом хлорбензола, кумольным способом.
2. Фенол находит широкое применение в химической промышленности. Фенол – один из реагентов для получения фенолоформальдегидных смол.

Ключевые понятия. Кумольный метод получения фенола • Фенолоформальдегидные смолы • Автоокисление

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите структурные формулы изомерных фенолов и ароматических спиртов состава C_7H_8O и назовите их.

◇ **2.** Почему образование фенола из хлорбензола происходит в жёстких условиях, а аналогичная реакция бензилхлорида со щёлочью с получением бензилового спирта – в мягких условиях?

❖ **3.** Предложите метод синтеза метилового эфира *о*-гидроксибензилового спирта, используя в качестве исходных соединений метан и любые неорганические реагенты. Запишите уравнения химических реакций и укажите условия, при которых они возможны.

❖ **4.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить синтезы:

а) уголь → фенолформальдегидная смола;
б) метан → натриевая соль пикриновой кислоты;
в) бензол → салициловая кислота (*о*-гидроксибензойная кислота);
г) толуол → 2-метилциклогексанол.
Укажите условия их осуществления.

◆ **5.** Предложите метод синтеза пирогаллола, используя в качестве исходного сырья ацетилен и любые неорганические реагенты.

◆ **6.** В некотором органическом веществе массовые доли углерода, водорода и кислорода составляют соответственно 65,45 %, 5,46 % и 29,09 %. Выведите молекулярную формулу этого вещества и составьте формулы трёх его изомеров, соответствующих условию задачи. Дайте им названия.

◆ **7.** Кумольный способ производства фенола включает две стадии: сначала кумол окисляют кислородом воздуха с образованием гидропероксида кумола, затем полученный продукт разлагают разбавленной серной кислотой. Выход гидропероксида составляет 89 % от теоретически возможного, а выход фенола на второй стадии – 70 %. Запишите уравнения реакций кумольного метода синтеза фенола и рассчитайте, какая масса кумола потребуется для получения 1 т фенола. Какой ещё ценный продукт образуется в результате разложения гидропероксида кумола?

§ 39. Химические свойства фенола

Кислотные свойства фенола

В водном растворе молекула фенола, хоть и незначительно, но диссоциирует на *фенолят-ион* и катион водорода:

$$C_6H_5OH \rightleftarrows \underset{\text{фенолят-ион}}{C_6H_5O^-} + H^+$$

Кислотность фенола существенно выше, чем алифатических и ароматических спиртов, и проявляется не только во взаимодействии с активными металлами с выделением водорода, но и в реакции со щёлочью:

$$2\,C_6H_5\text{–}OH \xrightarrow[-\,H_2\uparrow]{2Na} 2\,C_6H_5\text{–}ONa$$

фенолят натрия

$$C_6H_5\text{–}OH \xrightarrow[-\,H_2O]{NaOH} C_6H_5\text{–}ONa$$

фенолят натрия

По кислотным свойствам фенол превосходит этанол в 10^6 раз (в миллион раз!). Напомним, что повышенная кислотность фенола объясняется существующим в его молекуле *p*-,π-сопряжением (см. § 38).

Казалось бы, фенол – сильнейшая кислота. Однако во столько же раз фенол по кислотности уступает уксусной кислоте (подробнее о свойствах органических кислот мы узнаем позднее, однако хорошо известно, что карбоновые кислоты – слабые электролиты, значительно слабее серной, азотной и соляной кислот). В отличие от карбоновых кислот фенол не может вытеснить угольную из её солей:

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3COOH} + NaHCO_3 \rightarrow CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$\underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + NaHCO_3 \not\rightarrow$$

Значит, фенол по кислотным свойствам уступает и угольной кислоте (табл. 10). Прекрасно растворяясь в водных растворах щелочей, он фактически не растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия. На этом основан метод отделения фенолов от карбоновых кислот.

Таблица 10. Показатели констант кислотности некоторых соединений

Соединение	$pK_к$
$CH_3–H$ метан	40
$CH_3–O–H$ метанол	15,22
$HCO_2–O–H$ угольная кислота	6,4
$C_6H_5–O–H$ фенол	9,95
$O_2N–C_6H_2(NO_2)_2–O–H$ (2,4,6-тринитрофенол) пикриновая кислота	0,8

Введение заместителей в ароматическое кольцо влияет на кислотные свойства фенолов: электронодонорные заместители их незначительно снижают, а акцепторные — существенно увеличивают.

Например, если в ароматическое кольцо в *пара*-положение по отношению к гидроксильной группе ввести акцепторный заместитель — нитрогруппу ($-NO_2$), то кислотность образующегося *n*-нитрофенола в сравнении с незамещённым фенолом возрастет на два порядка. Если же нитрогруппы займут ещё и оба *орто*-положения, то образующийся 2,4,6-тринитрофенол, или *пикриновая кислота,* будет сильнейшей кислотой: константа кислотности пикриновой кислоты на 9 порядков превышает соответствующую величину для фенола. Структурная формула пикриновой кислоты:

OH

O_2N NO_2

NO_2

2,4,6-тринитрофенол
(пикриновая кислота)

Сравним кислотность фенола и *енола* — непредельного спирта, в молекуле которого группа —OH соединена так же, как и в случае фенола, с атомом углерода в sp^2-гибридном состоянии.

Кислотность атома водорода OH-группы в еноле будет выражена слабее, чем в феноле, но сильнее, чем в алифатическом насыщенном спирте. Убедитесь в этом сами, проанализировав данные таблицы 10.

Силу кислоты как электролита можно охарактеризовать значением константы диссоциации. В случае кислот она называется ***константой кислотности*** $\boldsymbol{K_к}$. Например, для фенола

$$C_6H_5OH \rightleftarrows C_6H_5O^- + H^+$$

константа диссоциации (константа кислотности) равна отношению произведений равновесных концентраций продуктов диссоциации к равновесной концентрации недиссоциированной части электролита:

$$K_к = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]}$$

Чем меньше значение константы диссоциации, тем слабее электролит.

Для удобства часто сравнивают не константы диссоциации, а отрицательные логарифмы констант диссоциации, так называемые показатели констант диссоциации $pK_к$. Чем меньше значения $pK_к$, тем сильнее кислота (см. табл. 10).

Осно́вные свойства фенола

В отличие от спиртов фенол фактически не реагирует с галогеноводородными кислотами.

Образование простых эфиров. В щелочной среде фенолы превращаются в фенолят-ионы, обладающие высокой нуклеофильностью. Взаимодействие фенолятов с алкилгалогенидами – электрофильными агентами – позволяет синтезировать простые эфиры смешанного типа, молекулы которых содержат ароматический и алифатический радикалы:

$$C_6H_5{-}ONa + Br{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}CH_3 + NaBr$$

фенолят натрия — фенилметиловый эфир (анизол)

Образование сложных эфиров (ацилирование фенола). Гидроксильная группа фенолов может *ацилироваться* с участием ангдридов или галогенангидридов карбоновых кислот. Реакция ускоряется как кислотами, так и основаниями:

$$C_6H_5{-}OH + (CH_3{-}CO)_2O \rightarrow C_6H_5{-}O{-}C(=O){-}CH_3 + CH_3{-}COOH$$

уксусный ангидрид — фенилацетат

Реакции фенола с участием бензольного кольца (электрофильное замещение S_E)

Гидроксильная группа является донорным заместителем, активирующим бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения и ориентирующим новый заместитель сразу в *орто-* и *пара-*положения.

Бромирование фенола. Фенол значительно легче вступает в реакции электрофильного замещения, чем бензол. Бромирование фенола бромной водой не требует наличия катализатора, идёт с количественным выходом и образованием *трибромпроизводного*. Выделить монобромид в этих условиях не представляется возможным:

$$C_6H_5OH \xrightarrow[-\,3HBr]{3Br_2} C_6H_2Br_3OH\downarrow$$

2,4,6-трибромфенол

Сульфирование фенола. Строение и выход получающегося продукта сульфирования зависят от температуры реакции, времени её проведения и количества сульфирующего реагента.

Если фенол сульфировать при комнатной температуре, образуется преимущественно *кинетически контролируемый продукт*[1] – 2-гидроксибензолсульфоновая кислота. Нагревание до 100 °C приводит к получению *пара*-изомера – 4-гидроксибензолсульфоновой кислоты – *термодинамически контролируемый продукт*[2].

$$\text{п-фенолсульфокислота } (HO{-}C_6H_4{-}SO_2OH) \xleftarrow[-H_2O]{H_2SO_4\text{ (конц.), }100\ ^\circ C} C_6H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\text{ (конц.), }25\ ^\circ C} \text{о-фенолсульфокислота}$$

о-фенолсульфокислота

п-фенолсульфокислота

Нитрование фенола. Фенолы очень легко вступают в реакцию нитрования 20%-й азотной кислотой с образованием *о*- и *п*-нитрофенолов. Если кислота концентрированная, то образуется 2,4,6-тринитрофенол:

$$C_6H_5OH + 3HO{-}NO_2\text{ (конц.)} \xrightarrow{H_2SO_4\text{ (конц.), }100\ ^\circ C} C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 3H_2O$$

2,4,6-тринитрофенол
(пикриновая кислота)

Получение салициловой кислоты. В 1860 г. Кольбе разработал метод получения *салициловой кислоты* нагреванием фенолята натрия с диоксидом углерода под давлением при температуре 180–200 °C, который в 1885 г. улучшил Шмитт, предложив проводить реакцию при температуре 125 °C и давлении 6 атм. Сейчас эта реакция называется реакцией Кольбе – Шмитта.

$$C_6H_5{-}ONa + CO_2 \xrightarrow[-NaCl]{1.\ t,\ p,\ 2.\ HCl} C_6H_4(OH)COOH$$

салициловая кислота

[1] Кинетически контролируемый продукт – это продукт, образующийся с большей скоростью.

[2] Термодинамичности контролируемый продукт – наиболее стабильный (обладающий большей стабильностью).

Гидрирование фенола. Продукт этой реакции является растворителем масел, восков, полимеров и красителей:

$$C_6H_5OH \xrightarrow{3H_2,\ Ni,\ 170\ ^\circ C} C_6H_{11}OH$$

циклогексиловый спирт
(циклогексанол)

Окисление фенолов. Уже при стоянии на воздухе фенолы приобретают розовую или розово-бурую окраску. Это происходит вследствие их лёгкого окисления. Если в качестве окислителя использовать хромовую смесь, наряду с другими продуктами образуется кристаллическое вещество жёлтого цвета – *бензохинон*:

$$C_6H_5OH \xrightarrow{[O]} O{=}C_6H_4{=}O$$

бензохинон

Взаимодействие с раствором хлорида железа (III). Это – **качественная реакция на фенольную гидроксильную группу**. Уравнение этой реакции:

$$3C_6H_5OH + FeCl_3 = [Fe(OC_6H_5)_3] + 3HCl$$

Для незамещённого фенола, резорцина и α-нафтола наблюдается появление характерного фиолетового окрашивания; для пирокатехина и β-нафтола – зелёного; для флороглюцина, гидрохинона, *о*-крезола образующийся комплекс имеет голубой цвет.

Основные выводы

1. Фенолами называются производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько водородных атомов ароматического кольца замещены на гидроксильные группы –OH.
2. Фенол является более сильной кислотой, чем алифатические спирты, но уступает по кислотности карбоновым кислотам.
3. Гидроксильная группа –OH облегчает реакции электрофильного замещения в бензольном кольце, а бензольное кольцо, в свою очередь, усиливает кислотные свойства гидроксильной группы.

Ключевые понятия. Кислотные свойства фенола • *p*-,π-Сопряжение • Константа кислотности • Фенольная гидроксильная группа

Вопросы и задания

◇ **1.** Почему фенол превосходит по кислотности этиловый спирт? Какими реакциями вы можете это подтвердить?

❖ **2.** Известно, что фенол и алкилфенолы растворяются в водных растворах щелочей и не способны растворяться в растворе карбоната натрия. В то же время нитро- и полинитрофенолы способны растворяться не только в растворе карбоната натрия, но и гидрокарбоната натрия. Предложите объяснения этим фактам.

❖ **3.** Почему при бромировании фенола бромной водой не удаётся остановить реакцию на получении монобромпроизводного?

❖ **4.** Как различить следующие соединения: гексен-1, гексин-1, гексанол-1, гексан, водный раствор фенола (карболовая кислота)?

❖ **5.** Как *м*-гидроксиметилфенол (см. формулу ниже) будет взаимодействовать: а) с натрием, б) гидроксидом натрия, в) бромоводородом г) метанолом? Напишите уравнения реакций.

HO

$-CH_2-OH$

м-гидроксиметилфенол

◆ **6.** Смесь фенола и *п*-крезола массой 101 г обработали избытком гидроксида натрия. В результате образовалась смесь фенолятов массой 123 г. Вычислите массовую долю фенола в исходной смеси.

Глава 7

Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны

§ 40. Классификация, номенклатура и изомерия альдегидов и кетонов. Физические свойства альдегидов и кетонов

В 1835 г. немецкий химик Ю. Либих выделил индивидуальное вещество, молекула которого содержала на два атома водорода меньше, чем этанол. Учёный установил состав этого соединения – C_2H_4O и назвал его *альдегидом* (от лат. *alkohol* ***dehyd****rogenatum* — т. е. дегидрированный спирт, *«спирт, лишённый водорода»*).

В 1867 г. немецкий химик-органик А. Гофман, пропуская пары метилового спирта над раскалённой платиновой спиралью, получил газообразное вещество состава CH_2O, молекула которого отличается от открытого Либихом альдегида на группу $-CH_2-$. Именно это соединение (муравьиный альдегид) открывает гомологический ряд альдегидов.

Название ***карбонильные соединения*** объединяет класс альдегидов и кетонов, в молекулах которых присутствует поляризованная ***карбонильная группа***:

$$>\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$$

В молекулах ***альдегидов*** карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода. Общая формула альдегидов:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

Исключение составляет простейший представитель альдегидов *формальдегид*, или *муравьиный альдегид*, в молекуле которого карбонильная группа соединена с двумя атомами водорода. Его формула:

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

формальдегид

В молекулах *кетонов* карбонильная группа соединена с двумя радикалами – одинаковыми или разными. Например:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

диметилкетон
(ацетон)

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2H_5$$

метилэтилкетон

Отсюда общую структурную формулу кетонов можно изобразить так:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

Классификация альдегидов и кетонов

В зависимости от природы углеводородных радикалов альдегиды и кетоны могут быть алифатическими и ароматическими, предельными и непредельными:

Предельный

$$CH_3-CH_2-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$$

пропионовый альдегид

Непредельный

$$CH_2=CH-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$$

акролеин

Ароматический

$$C_6H_5-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$$

бензальдегид

Если в молекулах альдегидов или кетонов содержатся две карбонильные группы, то такие соединения являются *диальдегидами* или *дикетонами* соответственно.

Например, диальдегидом является *глиоксаль*, а дикетоном – *диацетил*. Приведём их структурные формулы:

$$\overset{O}{\underset{H}{}}\!\!>C-C\!<\!\overset{O}{\underset{H}{}}$$

глиоксаль

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

диацетил

Высшие непредельные или ароматические альдегиды и кетоны входят в состав эфирных масел и содержатся во многих цветах, фруктах, плодах, душистых и пряных растениях.

В миндале и его производных обнаружен бензальдегид. В эфирных маслах аниса, акации, укропа, боярышника доминирует среди других «пахнущих» компонентов *анисовый альдегид*. При обработке перегретым паром коры дерева корицы выделяют характерно пахнущий *коричный альдегид*:

$$C_6H_5-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$$

бензальдегид

$$CH_3-O-C_6H_4-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$$

анисовый альдегид

$$C_6H_5-CH=CH-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$$

коричный альдегид

Гомологический ряд, номенклатура альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны образуют свои гомологические ряды, имея одинаковую общую формулу $\mathbf{C_nH_{2n}O}$, т. е. *изомерны* друг другу.

Первым членом гомологического ряда альдегидов является *формальдегид:*

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

Родоначальник ряда кетонов – *ацетон*, в молекуле которого три углеродных атома:

$$\begin{matrix}CH_3-&C&-CH_3 \\ & \| & \\ & O & \end{matrix}$$

Названия ***альдегидов*** по номенклатуре ИЮПАК составляются из названия соответствующего алкана (выбирается самая длинная цепочка, включающая карбонильную группу) с прибавлением суффикса **-аль**. При нумерации атомов углерода карбонильному углеродному атому присваивается номер 1. Например:

$$\begin{matrix}\overset{4}{H_3C}-&\overset{3}{CH}&-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{C}\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

3-метилбутаналь

Наряду с номенклатурой ИЮПАК для названий альдегидов используется и тривиальная номенклатура: их называют исходя из названий соответствующих кислот, в которые они превращаются при окислении (табл. 11).

Так, альдегид, при окислении которого образуется муравьиная кислота, называют муравьиным:

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{[O]} H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

а если образуется масляная кислота, то и соответствующий альдегид называют масляным:

$$CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{[O]} CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

масляный альдегид — масляная кислота

Для первых двух членов гомологического ряда альдегидов наряду с названиями *муравьиный* и *уксусный* также часто используются соответственно ***формальдегид*** и ***ацетальдегид***.

Таблица 11. Гомологический ряд альдегидов

Молекулярная формула $C_nH_{2n}O$	Структурная формула	Название по международной номенклатуре	Тривиальное название
CH_2O	$H-C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$	Метаналь	Муравьиный альдегид (формальдегид)
C_2H_4O	$CH_3-C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$	Этаналь	Уксусный альдегид (ацетальдегид)
C_3H_6O	$CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$	Пропаналь	Пропионовый альдегид
C_4H_8O	$CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$	Бутаналь	Масляный альдегид
$C_5H_{10}O$	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2-C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$	Пентаналь	Валериановый альдегид
$C_6H_{12}O$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$	Гексаналь	Капроновый альдегид

По *рациональной* номенклатуре альдегиды называют с использованием букв греческого алфавита. Углеродному атому, ближайшему к карбонильному, присваивается буква α, следующим – β, γ и т. д. Приведём все возможные названия одного из альдегидов:

$$\overset{\gamma}{CH_3}-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{\overset{\beta}{CH}}-\overset{\alpha}{CH_2}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

3-метилбутаналь
(изовалериановый альдегид,
изопропилуксусный альдегид)

Основой названия *кетонов* по номенклатуре ИЮПАК является название алкана, которому по числу углеродных атомов соответствует самая длинная цепочка молекулы кетона, включающая группу >C=O, с прибавлением суффикса **-он**. Нумерация цепи начинается с того конца, относительно которого ближе расположена карбонильная группа:

$$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\underset{\substack{\|\\ O}}{\overset{2}{C}}-\overset{1}{CH_3}$$

гексанон-2

В названии любого кетона указывается положение карбонильной группы, за исключением пропанона и бутанона, поскольку правила нумерации однозначно определяют её положение (пропанон может быть только пропаноном-2). Это видно из его структурной формулы:

$$\overset{1}{CH_3}-\underset{\substack{\|\\ O}}{\overset{2}{C}}-\overset{3}{CH_3}$$

По рациональной номенклатуре указываются названия *алкильных* или *арильных* радикалов с прибавлением слова «кетон». Например:

$$CH_3-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-CH_2CH_2CH_3$$

пентанон-2
(метилпропилкетон)

$$C_6H_5-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-CH_3$$

ацетофенон
(метилфенилкетон)

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-CH_3$$

5-метилгексанон-2
(изопентилметилкетон)

Изомерия альдегидов и кетонов

Для альдегидов и кетонов характерна *структурная изомерия*.

Поскольку альдегидная группа расположена всегда в начале углеродной цепи, для альдегидов характерна изомерия самой *углеродной цепи*, но отсутствует вид изомерии, обусловленной различным положением функциональной группы:

$$CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \qquad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

бутаналь (масляный альдегид) — 2-метилпропаналь (изомасляный альдегид)

Для кетонов характерны изомерия *углеродной цепи* и *положения в ней функциональной карбонильной группы*. Приведём примеры изомеров.

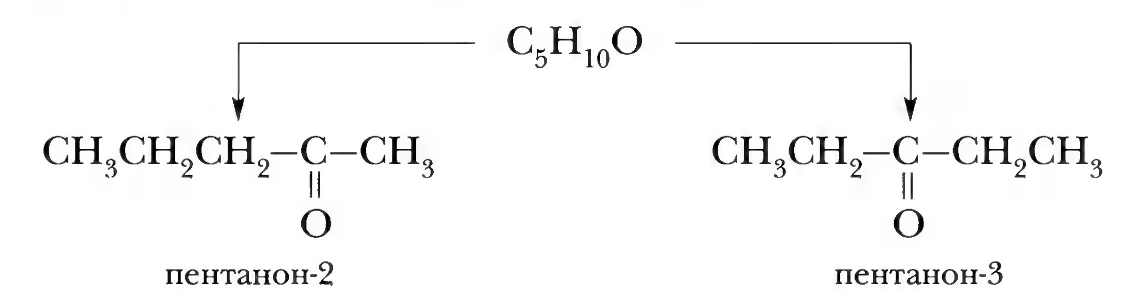
1. *Изомерия углеродной цепи* для кетонов в существенной степени определяется изомерией углеводородных радикалов.

$$C_8H_{16}O$$

$$CH_3CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2CH_2CH_2CH_3 \qquad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

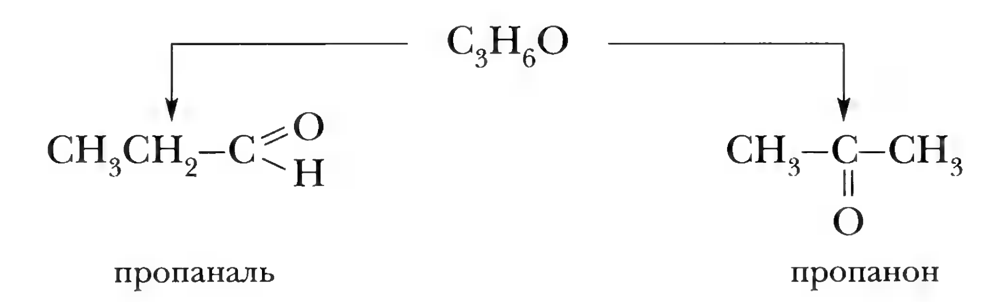
октанон-4 (бутилпропилкетон) — 2,5-диметилгексанон-3 (изобутилизопропилкетон)

2. *Изомерия положения функциональной группы.*



3. *Межклассовая изомерия (метамерия).*

Альдегиды и кетоны, имеющие одинаковое количество углеродных атомов в молекуле, изомерны друг другу.



Физические свойства альдегидов и кетонов

Низшие алифатические альдегиды и кетоны при обычных условиях – *жидкости* (за исключением формальдегида). Первый член гомологического ряда альдегидов – *формальдегид* – газ с температурой кипения –21 °С и резким характерным запахом. Формальдегид токсичен. Попадая в кровь, он уплотняет клеточную мембрану эритроцитов (красных кровяных клеток) настолько, что она теряет свои свойства, а ведь именно эритроциты снабжают клетки кислородом.

В отличие от спиртов альдегиды и кетоны *не способны к образованию межмолекулярных водородных связей.* Поэтому карбонильные соединения имеют меньшие значения температур кипения и плавления, чем спирты с соответствующей молекулярной массой (табл. 12).

Таблица 12. Физические свойства некоторых альдегидов

Название	Формула	$t_{пл}$, С	$t_{кип}$, С	Плотность, г/см^3
Метаналь	CH_2O	–92	–21	0,815 (при –20 °С)
Этаналь	CH_3CHO	–121	21	0,795 (при –10 °С)
Пропаналь	CH_3CH_2CHO	–81	49	0,797 (при 25 °С)
Бутаналь	$CH_3CH_2CH_2CHO$	–99	76	0,817 (при 20 °С)
2-метилпропаналь	$CH_3CH(CH_3)CHO$	–66	64	0,794 (при 20 °С)
Бензальдегид	C_6H_5CHO	–26	179	1,050 (при 15 °С)

Температуры кипения альдегидов и кетонов с нормальным строением цепи выше, чем у изомерных соединений с разветвлённым углеродным скелетом.

Формальдегид, ацетальдегид и ацетон хорошо растворимы в воде. Увеличение числа углеродных атомов в углеводородном радикале приводит к снижению растворимости алифатических альдегидов и кетонов. Ароматические карбонильные соединения в воде плохо растворимы.

Отличительной чертой многих альдегидов и кетонов является их запах. Низшие альдегиды обладают удушливым запахом, хотя при сильном разведении запах становится приятным и напоминает аромат плодов.

Основные выводы

1. Карбонильные соединения объединяют классы альдегидов и кетонов, в молекулах которых присутствует карбонильная группа. В *альдегидах*

карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода; в *кетонах* – с двумя углеводородными радикалами.
2. Альдегиды и кетоны образуют свои гомологические ряды, имея при этом одинаковую общую формулу $C_nH_{2n}O$.
3. В названии альдегидов по номенклатуре ИЮПАК появляется характерный суффикс **-аль**, в названии кетонов – суффикс **-он**.
4. Карбонильные соединения имеют меньшие температуры кипения и плавления, чем спирты с соответствующей молекулярной массой.

Ключевые понятия. Карбонильные соединения • Карбонильная группа • Альдегиды • Кетоны • Формальдегид • Ацетальдегид

Вопросы и задания

◇ **1.** Даны молекулярные формулы веществ: C_2H_6O, CH_2O, C_3H_6O, $C_4H_8O_2$, $C_4H_{10}O$, C_4H_8O. Выберите из них формулы предельных карбонильных соединений, напишите структуры всех возможных изомеров и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

◇ **2.** Составьте формулу 2,2-диметилбутаналя. Напишите его молекулярную формулу и составьте по три изомера из класса альдегидов и кетонов.

◇ **3.** *Диацетил* – жёлто-зелёная жидкость с сильным запахом топлёного масла. Его название по международной номенклатуре – бутандион-2,3. Напишите структурную формулу диацетила и составьте формулы его изомеров, указав, к каким классам органических веществ они относятся.

❖ **4.** Из данного перечня веществ выберите те, между молекулами которых возможно образование водородных связей: этаналь, этанол, этановая кислота, этан, 2-гидроксиэтаналь, этилен, ацетилен.

❖ **5.** Почему температуры кипения альдегидов и кетонов ниже, чем соответствующих спиртов? Ответ мотивируйте.

◆ **6.** По данным элементного анализа, органическое вещество содержит 62,0 % углерода и 10,4 % водорода. При его горении образуется только углекислый газ и вода. Химический анализ показывает наличие в молекуле этого соединения одной карбонильной группы. Напишите структурные формулы возможных изомеров этого вещества и назовите их.

§ 41. Получение альдегидов и кетонов. Строение карбонильной группы

Поскольку мы установили, что альдегиды и кетоны имеют много общих признаков как в строении молекул, так и в физических свойствах, можно предположить, что у них сходны некоторые способы получения.

Общие способы получения альдегидов и кетонов

1. Окисление спиртов. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, а вторичные – кетоны.

Так, при окислении бутанола-1 образуется бутаналь, а при окислении бутанола-2 – бутанон. Приведём соответствующие уравнения:

$$\underset{\text{бутанол-1}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH} \xrightarrow[-\,Cu,\ -\,H_2O]{CuO,\ t} \underset{\text{бутаналь}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\lt}^{O}_{H}}$$

$$\underset{\text{бутанол-2}}{CH_3{-}CH_2{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3} \xrightarrow[-\,Cu,\ -\,H_2O]{CuO,\ t} \underset{\text{бутанон}}{CH_3{-}CH_2{-}\underset{O}{\underset{||}{C}}{-}CH_3}$$

В качестве окислителей обычно используют оксид меди (II) CuO, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте, оксид хрома (VI) CrO_3.

При окислении первичных спиртов более сильными окислителями (перманганат калия в серной кислоте) образуются соответствующие *карбоновые кислоты*.

2. Окисление толуола оксидом хрома (VI) CrO_3. Ароматический альдегид – *бензальдегид* – может быть получен окислением толуола оксидом хрома (VI) в уксусном ангидриде:

$$\underset{\text{толуол}}{C_6H_5{-}CH_3} \xrightarrow{CrO_3,\ (CH_3COO)_2O} C_6H_5{-}C{\lt}^{O}_{H}$$

3. Гидратация ацетилена и его гомологов *(реакция Кучерова)*. При гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид, при гидратации гомологов ацетилена – *кетоны*.

$$\underset{\text{ацетилен}}{HC{\equiv}CH} \xrightarrow{HOH,\ Hg^{2+},\ H^+,\ t} \underset{\text{этаналь, уксусный альдегид (устойчивый)}}{H_3C{-}C{\lt}^{O}_{H}}$$

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3{-}C{\equiv}CH} \xrightarrow[\text{по \textit{правилу Марковникова}}]{HOH,\ Hg^{2+},\ H^+,\ t} \underset{\text{енол}}{\left[CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2\right]} \longrightarrow \underset{\text{кетон (пропанон, ацетон)}}{CH_3{-}\overset{O}{\overset{||}{C}}{-}CH_3}$$

4. Гидролиз геминальных[1] дигалогенопроизводных углеводородов. При гидролизе таких дигалогеноалканов образуются неустойчивые диолы, претерпевающие самопроизвольную дегидратацию с образованием альдегидов, если гидроксильные группы оказались у концевого углеродного атома:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHCl_2 \xrightarrow[-\,2NaCl]{2NaOH} \left[CH_3{-}CH_2{-}CH(OH)_2\right] \xrightarrow[-\,H_2O]{} CH_3{-}CH_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

и кетонов – в остальных случаях:

$$CH_3{-}CH_2{-}CCl_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\,2NaCl]{2NaOH} \left[CH_3{-}CH_2{-}C(OH)_2{-}CH_3\right] \xrightarrow[-\,H_2O]{}$$

$$\xrightarrow[-\,H_2O]{} CH_3{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}CH_2$$

Подобная реакция лежит в основе промышленного получения бензальдегида:

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow[-\,2HCl]{2Cl_2,\ h\nu} C_6H_5{-}CHCl_2 \xrightarrow[-\,2NaCl]{2NaOH\ (\text{водн. р-р})}$$

$$\xrightarrow[-\,2NaCl]{2NaOH\ (\text{водн. р-р})} \left[C_6H_5{-}CH(OH){-}OH\right] \xrightarrow[-\,H_2O]{} C_6H_5{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

5. Оксосинтез (гидроформилирование). Перспективным промышленным методом синтеза альдегидов является *оксосинтез* – взаимодействие алкенов с оксидом углерода (II) CO в атмосфере водорода в присутствии катализатора. В процессе реакции происходит наращивание углерод-углеродной цепи.

Например, из пропена при температуре 100–200 °C и давлении 100–200 атм в присутствии кобальтового или никелевого катализатора образуется с высоким выходом масляный альдегид:

---

[1] Геминальные дигалогенпроизводные углеводородов – это такие соединения, в молекулах которых оба атома галогена находятся около одного углеродного атома (например, 2,2-дихлорпропан).

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + CO + H_2 \xrightarrow{t,\ p,\ \text{кат.}} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} +$$

$$+\ CH_3{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

6. Реакция ацилирования бензольного кольца. Ароматические кетоны могут быть получены при ацилировании бензола ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот:

$$C_6H_6 + H_3C{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{smallmatrix} \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + HCl$$

ацетилхлорид — метилфенилкетон

Получение важнейших карбонильных соединений

Формальдегид в промышленности раньше получали окислением метана кислородом воздуха при высоких температурах с участием в качестве катализатора металлического серебра. В настоящее время основным способом получения является высокотемпературное окисление метанола с использованием железомолибденовых катализаторов:

$$CH_4 \xrightarrow{O_2,\ Ag,\ 400\ ^\circ C} H{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{500\text{–}600\ ^\circ C} 2H{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + 2H_2O$$

Уксусный альдегид в промышленности получают окислением этилена кислородом воздуха (Вакер-процесс) в присутствии водных растворов солей меди и палладия:

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{CuCl_2,\ PdCl_2} CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

Для регенерации хлорида палладия используется хлорид меди (II):

$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$4CuCl + 4HCl + O_2 \rightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$

Ацетон (наряду с фенолом) получается при окислении *кумола* (изопропилбензола) кислородом воздуха:

$$\underset{\text{кумол}}{C_6H_5-CH(CH_3)-CH_3} \xrightarrow{O_2,\ \text{кат.}} \left[C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH \right] \xrightarrow{H_2O,\ H^+}$$

$$\xrightarrow{H_2O,\ H^+} C_6H_5-OH + H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Пространственное и электронное строение карбонильной группы

Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2-гибридизации. Он образует три σ-связи с тремя соседними атомами: кислорода, углерода и водорода — в альдегиде и три σ-связи с двумя атомами углерода и атомом кислорода — в кетоне.

Соответствующие модели первых членов ряда альдегидов и кетонов представлены на рисунке 47.

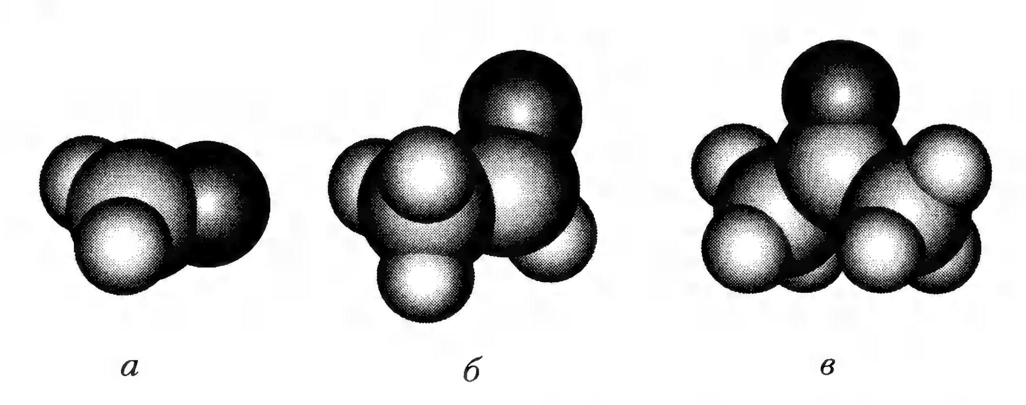
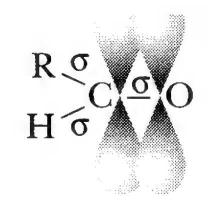


Рис. 47. Масштабные модели молекул метаналя *(а)*, этаналя *(б)* и ацетона *(в)*

За счёт перекрывания негибридизованной *p*-орбитали атома углерода и *p*-орбитали атома кислорода между ними образуется ещё одна связь — π-связь (рис. 47).

В карбонильной группе π-электронная плотность смещена от атома углерода к атому кислорода, как показано на схеме:

$$>\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$$



В результате на атоме углерода образуется частичный положительный заряд (δ^+), а на атоме кислорода – частичный отрицательный (δ^-). Таким образом, карбонильная группа в альдегидах и кетонах поляризована, что следует также из сравнения дипольных моментов связей C–O (1,6 D) и C=O (3,2 D). Это обстоятельство в значительной степени и определяет общие химические свойства альдегидов и кетонов – способность вступать *в реакции присоединения* по карбонильной группе.

Сравнительная характеристика реакционной способности альдегидов и кетонов

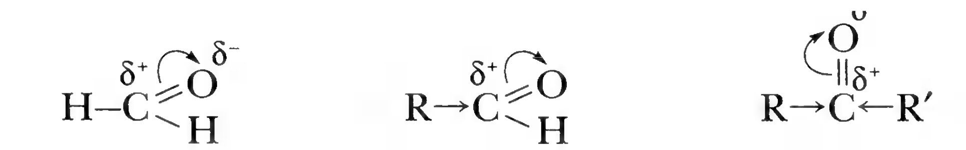
Отличаются ли реакции присоединения по группе >C=O от хорошо уже известных вам реакций *электрофильного* присоединения по кратной связи C=C?

В отличие от кратной углерод-углеродной связи, двойная связь углерод-кислород (C=O) сильно поляризована. Электронная плотность смещена к атому кислорода. Положительный заряд на углеродном атоме обеспечивает атаку частиц с повышенной электронной плотностью *нуклеофильных* реагентов. Следовательно, большинство реакций по карбонильной группе являются реакциями ***нуклеофильного присоединения*** (A_N). Эти реакции *общие* для альдегидов и кетонов. Они могут быть использованы для группового анализа карбонильных соединений.

Постараемся разобраться, какой класс соединений – альдегиды или кетоны – имеет большую склонность к таким реакциям.

Для ответа на этот вопрос мы располагаем уже достаточной информацией. Чем более поляризована карбонильная группа, тем легче идут реакции нуклеофильного присоединения.

В молекулах альдегидов дефицит электронной плотности на карбонильном атоме углерода слегка «гасится» за счёт положительного индуктивного эффекта алкильной группы; в молекулах кетонов эта тенденция выражена сильнее, поскольку по соседству с электронодефицитным углеродным атомом расположены два алкильных радикала. Таким образом, поляризация карбонильной группы в кетонах будет меньше, а значит, и реакции нуклеофильного присоединения пойдут труднее, чем в альдегидах. Можно предположить, что легче всего эти реакции будут идти с формальдегидом, поскольку атом углерода карбонильной группы соединён не с алкильными радикалами, а с водородными атомами:



Характерной особенностью альдегидов является лёгкость их *окисления*. На этом свойстве основаны качественные реакции на альдегидную группу, позволяющие отличить альдегиды от кетонов.

Основные выводы

1. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды; при окислении вторичных спиртов – кетоны.
2. В результате гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид; при гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны.
3. Ароматические кетоны могут быть получены ацилированием бензола.
4. Формальдегид в промышленности получают каталитическим окислением метана и метанола.

Ключевые понятия. Оксосинтез • Нуклеофильное присоединение

Вопросы и задания

◇ **1.** Предложите различные способы получения ацетона из органических реагентов.

❖ **2.** Известно, что бензол и метан устойчивы к окислению. Как можно объяснить тот факт, что толуол достаточно легко окисляется оксидом хрома (VI) до бензальдегида?

❖ **3.** Предложите альтернативные пути синтеза ацетофенона (метилфенилкетона), используя в качестве исходных соединений метан и любые неорганические реагенты.

❖ **4.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
а) пропан → 2-хлорпропан → 2,2-дихлорпропан → пропанон;
б) этан → этилхлорид → этилен → 1,2-дихлорэтан → ацетилен → этаналь;
в) этан → этилбромид → этанол → этаналь.

◆ **5.** Энергия связи C=O (708 кДж/моль) больше, чем энергия связи C=C (620 кДж/моль), а длина связи C=O (0,121 нм) меньше, чем длина связи C=C (0,134 нм). Как это можно объяснить?

◆ **6.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить синтез:
а) 2-гидроксипропаналя из неорганических веществ;
б) бутанона из ацетилена.

◆ **7.** Одним из современных способов производства ацетальдегида является гидратация ацетилена, катализируемая ванадатами, хроматами и вольфраматами. Выход ацетальдегида достигает 90 %. Вычислите, какой объём

ацетилена потребуется для получения 1 т ацетальдегида, если в результате реакции образуется смесь продуктов, в которой его массовая доля составляет 99,5 %.

§ 42. Химические свойства альдегидов и кетонов

Характерными реакциями альдегидов и кетонов являются *реакции гидрирования, окисления, конденсации, присоединения циановодорода* (HCN), реакции с *реактивом Гриньяра* и др.

Гидрирование

Присоединение водорода по кратной связи C=O происходит при нагревании в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd):

$$R{-}C{\lesssim}^{O}_{H} + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} R{-}CH_2OH$$

альдегид — первичный спирт

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R' + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} R{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}H{-}R'$$

кетон — вторичный спирт

В результате образуются спирты соответствующего строения. Гидрирование альдегидов приводит к образованию *первичных* спиртов, гидрирование кетонов – ко *вторичным*.

Присоединение циановодорода

Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с синильной кислотой, образуют *циангидрины* – органические соединения, молекулы которых содержат две функциональные группы: *циано*-группу $-C{\equiv}N$ и *гидроксильную* $-OH$. Присоединение идёт в соответствии с распределением электронной плотности в молекулах:

$$CH_3{-}\overset{\delta^+}{C}{\lesssim}^{O^{\delta^-}}_{H} + \overset{\delta^+}{H}{\vdots}{-}C{\equiv}\overset{\delta^-}{N} \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H{-}C{\equiv}N$$

Реакция с гидросульфитом натрия

Альдегиды и кетоны способны взаимодействовать с гидросульфитом натрия:

$$CH_3{-}\overset{\delta^+}{C}{\lesssim}^{O^{\delta^-}}_{H} + NaHSO_3\,(\text{насыщ. р-р}) \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H{-}SO_2ONa\downarrow$$

Эта реакция позволяет не только обнаружить карбонильные соединения, но и очистить их от примесей и выделить из смеси с другими веществами. Образующиеся сульфопроизводные выпадают в осадок (только при взаимодействии с насыщенным раствором гидросульфита) и легко разлагаются кислотами с образованием исходного альдегида.

Взаимодействие альдегидов и кетонов со спиртами с образованием полуацеталей и ацеталей

Имея в составе молекул полярную карбонильную группу, альдегиды и кетоны способны вступать в реакции присоединения с полярными и малополярными веществами.

Одной из таких реакций является взаимодействие альдегидов и кетонов со спиртами с образованием полуацеталей и полукеталей:

$$R{-}OH + R'{-}C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}} \rightleftarrows \underset{\text{полуацеталь}}{R'{-}\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{C}}H{-}OH}$$

Равновесие в этой реакции смещено в сторону исходных соединений. Полуацетали обычно не выделяют из-за их неустойчивости.

Нам ещё придётся вернуться к подобной реакции в разделе «Углеводы», где, наоборот, за счёт образования стабильной циклической структуры полуацеталя равновесие будет смещено в сторону образования этого производного. При избытке спирта образуется *ацеталь*:

$$\underset{\text{полуацеталь}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}}H{-}OH} \xrightarrow[-\,H_2O]{CH_3OH,\ H^+} \underset{\text{ацеталь}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}}H{-}OCH_3}$$

Ацетали – жидкости с приятным эфирным запахом. При нагревании с разбавленными минеральными кислотами они подвергаются гидролизу с образованием спиртов и выделением альдегидов.

Ацеталь, полученный из масляного альдегида и поливинилового спирта, используется в качестве клея при изготовлении безосколочных стёкол.

Рассмотрим эту реакцию на примере формальдегида. Формальдегид в водном растворе при 20 °С существует преимущественно в виде гидрата, так как присоединяет воду:

$$H{-}C\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}} + HOH \rightleftarrows \begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}$$

Для предотвращения полимеризации формальдегида в его водные растворы добавляется небольшое количество метанола. При этом образуются полуацетали и ацетали:

$$H{-}C\lesssim^{O}_{H} \xrightleftharpoons{CH_3OH} \begin{matrix}HO\\H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OCH_3\\H\end{matrix} \xrightleftharpoons{CH_3OH} \begin{matrix}CH_3O\\H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OCH_3\\H\end{matrix}$$

Присоединение реактива Гриньяра

Реактив Гриньяра получают взаимодействием алкилгалогенидов с металлическим магнием в растворе сухого диэтилового эфира:

$$R{-}Br + Mg \rightarrow \underset{\text{алкилмагнийбромид}}{R{-}MgBr}$$

Альдегиды с реактивом Гриньяра образуют вторичные спирты.
Например, из уксусного альдегида и этилмагнийбромида можно синтезировать вторичный спирт *бутанол-2*:

$$CH_3{-}C\lesssim^{O}_{H} + CH_3{-}CH_2{-}MgBr \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{бутанол-2}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3} + MgOHBr$$

а из ацетона – третичный спирт *2-метилбутанол-2*:

$$CH_3{-}\underset{\substack{\|\\ O}}{C}{-}CH_3 + CH_3{-}CH_2{-}MgBr \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{2-метилбутанол-2}}{CH_3{-}\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ OH}}{C}}{-}CH_2{-}CH_3} + Mg(OH)Br$$

Реакции окисления

Альдегиды, в отличие от кетонов, легко окисляются, что используется как в целях органического синтеза, так и для обнаружения альдегидов.

В качестве окислителя можно использовать различные соединения.

Немецкий химик Б. Толленс в 1881 г. использовал для обнаружения альдегидов *комплексное соединение серебра*. При добавлении к раствору нитрата серебра $AgNO_3$ водного раствора аммиака NH_3 (р-р) происходит образование осадка оксида серебра (I) Ag_2O серо-чёрного цвета, который растворяется в избытке аммиачной воды, образуя комплексное соединение (*реактив Толленса*):

$$Ag_2O + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow \underset{\text{реактив Толленса}}{2[Ag(NH_3)_2]OH} + 3H_2O$$

При добавлении реактива Толленса (иногда его называют *аммиачным раствором оксида серебра*) к альдегидам при слабом нагревании на стенках сосуда образуется тонкий налёт серебра. Это понятно из уравнения реакции:

$$CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow ONH_4\end{smallmatrix} + 2Ag\downarrow + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

Реакция обнаружения альдегидной группы с помощью этого реактива стала называться реакцией «серебряного зеркала».

Другой **качественной реакцией на альдегидную группу** является взаимодействие альдегида со *свежеосаждённым* гидроксидом меди $Cu(OH)_2$ с образованием кирпично-красного осадка оксида меди (I):

$$CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Кетоны в эту реакцию не вступают. Они окисляются лишь в очень жёстких условиях (нагревание с азотной или хромовой кислотами) с разрывом углерод-углеродных связей, ближайших к карбонильной группе:

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{HNO_3\ (\text{конц., горяч.})} \begin{cases} CH_3{-}COOH \\ CH_3{-}CH_2{-}COOH \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \end{cases}$$

Важной в промышленности реакцией *самоокисления-самовосстановления* является *реакция Канниццаро*.

Итальянский химик Станислао Канниццаро обнаружил, что при нагревании бензальдегида с концентрированным раствором щёлочи исчезает запах горького миндаля, характерный для этого альдегида. При анализе получившихся продуктов было установлено, что образуются два органических соединения: продукт восстановления бензальдегида – *бензиловый спирт* и продукт окисления – *бензойная кислота*.

Реакция окислительно-восстановительного диспропорционирования бензальдегида в присутствии щёлочи стала называться ***реакцией Канниццаро***:

$$2\,C_6H_5{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{KOH\,(конц.)} C_6H_5{-}C{\overset{O}{\underset{OK}{\lessgtr}}} + C_6H_5{-}CH_2OH$$

В реакцию могут вступать альдегиды, не содержащие α-водородных атомов.

Реакции конденсации

1. Альдольная конденсация. Эта реакция, открытая русским химиком А.П. Бородиным, катализируется щелочами и характерна для альдегидов и кетонов, в молекулах которых атом углерода, непосредственно связанный с карбонильной группой (α-углеродный атом), имеет хотя бы один водородный атом. Акцепторная карбонильная группа влияет на подвижность α-водородных атомов:

$$CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + H{-}CH_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{OH^-} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

альдоль

Продукт такой конденсации содержит одновременно альдегидную и гидроксильную группы, т. е. является *альдегидоспиртом (альдолем)*, а сама реакция получила название **альдольной конденсации**. Она широко используется в промышленности для получения синтетических каучуков, смол, лаков и различных душистых веществ.

2. Кротоновая конденсация. При нагревании альдоль легко дегидратируются с образованием непредельного альдегида *(кротонового)* с сопряжёнными связями: C=C и C=O. Конденсация такого типа называется *кротоновой*:

$$2CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{OH^-} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow[-\,H_2O]{} CH_3{-}CH{=}CH{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

кротоновый альдегид

Реакции замещения по α-углеродному атому

1. α-Галогенирование. Активация карбонильной группой атомов водорода при α-углеродном атоме приводит к лёгкости их замещения на галоген:

$$R{-}CH_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} R{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

При избытке галогена замещению подвергаются все атомы водорода при α-углеродном атоме:

$$CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow[-3HCl]{3Cl_2,\,h\nu} CCl_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

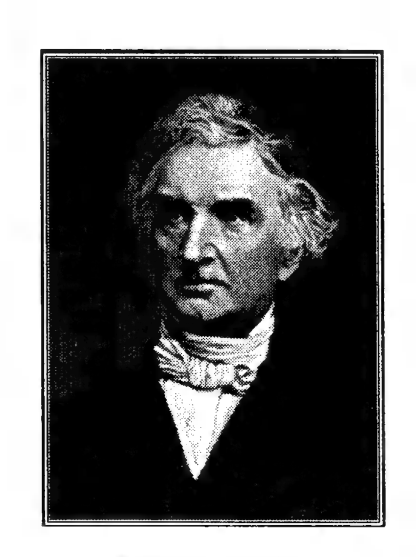
трихлоруксусный альдегид
(хлораль)

Хлораль обладает снотворным действием. На основе хлораля получают средства борьбы с насекомыми *(инсектициды)*, в том числе хлорофос, а также различные *гербициды.*

2. Галоформная реакция. На том же свойстве основана **качественная реакция на метилкетоны и ацетальдегид** – *иодоформная реакция,* или *проба Люголя.* Образуется *жёлтый осадок* иодоформа:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3I_2 + 4NaOH \longrightarrow CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix} + \underset{\text{иодоформ}}{CHI_3\downarrow} + 3NaI + 3H_2O$$

Юстус Либих – выдающийся немецкий химик-органик, один из основателей агрохимии и создателей системы химического образования.



Юстус Либих
(1803–1878)

Свою первую работу, посвящённую связи между неорганической химией с химией растений, он опубликовал будучи двадцатилетним студентом. За эту работу ему присвоили докторскую степень. В возрасте 21 года Ю. Либих стал профессором химии в Гиссенском университете. Либих сформулировал основные положения *теории радикалов*, впервые получил *уксусный альдегид, хлороформ* и другие соединения, которые позже нашли применение в технике и медицине.

Либих предложил подразделять пищевые продукты на жиры, белки и углеводы. Разработал некоторые виды детского питания; коренным образом перестроил существовавшую до него систему преподавания химии, введя лабораторные занятия. Создал в Гиссене первую в Германии учебную лабораторию по химии; основал «Анналы фармации» («Annalen der Pharmacie») – старейший химический журнал, который в год кончины учёного был переименован в «Либиховские анналы химии и фармации». Разработал методы анализа органических веществ. Из научной школы Либиха вышли А. Кекуле, А. Вюрц, А. Гофман, Н.Н. Зинин, А.А. Воскресенский и др.

В церковной книге кафедрального собора г. Дармштадта есть запись: «Умер в лето 1873 в Мюнхене, будучи известным всему миру химиком». Это – о Юстусе Либихе.

Основные выводы

1. Для альдегидов и кетонов характерны реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе (A_N). Альдегиды легче вступают в реакции нуклеофильного присоединения, чем кетоны.
2. Примерами реакций нуклеофильного присоединения является взаимодействие карбонильных соединений с синильной кислотой, реактивом Гриньяра, спиртами, альдольная конденсация и т. д.

3. Альдегиды, в отличие от кетонов, легко окисляются. Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») и свежеосаждённым гидроксидом меди (II) – качественные реакции на альдегидную группу.

Ключевые понятия. Ацетали и полуацетали • Реакция «серебряного зеркала» • Альдольная конденсация • Галоформная реакция

Именные реакции. Реакция Канниццаро • Проба Люголя

Вопросы и задания

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно охарактеризовать химические свойства: а) пропаналя, б) бутанона.

2. Расположите следующие вещества по увеличению реакционной способности в процессах нуклеофильного присоединения:
а) этаналь, метаналь, бутаналь, 2-метилпропаналь, 2-хлорэтаналь;
б) метаналь, ацетон, этаналь, бутанон-2, пропаналь.

3. Запишите возможные изомеры дихлорпропана. Какой из них при щелочном гидролизе образует соединение, вступающее в реакцию «серебряного зеркала»?

4. С какими из приведённых ниже веществ будет реагировать аммиачный раствор оксида серебра: этилформиат, пропин, пропанол-1, масляный альдегид, пентанон-2?

❖ 5. Осуществите цепочку превращений и укажите условия осуществления реакций:

а) $CH_3{-}CHO \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 \rightarrow HC{\equiv}CH \rightarrow CH_3{-}CHO$;

б) $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow$ фенолформальдегидная смола.

◆ 6. Органическое вещество содержит 62,0 % углерода, 27,6 % кислорода и 10,4 % водорода и легко восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Определить структурную формулу вещества.

◆ 7. Какая масса нитрата серебра потребуется для приготовления реактива Толленса, чтобы полученным реагентом окислить формальдегид, содержащийся в 200 г формалина с массовой долей формальдегида 40 %?

◆ 8. В чём принципиальные отличия реакций присоединения по двойной C=C-связи в алкенах и двойной C=O-связи в карбонильных соединениях?

§ 43. Синтезы на основе формальдегида. Важнейшие представители альдегидов и кетонов

Основные пути синтезов на основе формальдегида можно проследить на схеме (рис. 48).

Из формальдегида получают лекарственные препараты, смолы, пластмассы, продукты органического синтеза.

Реакция формальдегида с мочевиной может быть использована для синтеза карбамидных смол, так называемых *аминопластов*. При нагревании формальдегида с аммиаком получают *уротропин* (гексаметилентетрамин). Это вещество впервые было синтезировано А.М. Бутлеровым. Уротропин применяют в производстве взрывчатых веществ, используют в медицине в качестве мочегонного средства, при лечении почечных заболеваний и т. д.

Формальдегид вступает в реакции полимеризации с образованием циклических полимеров. Действием разбавленных кислот из формальдегида получают кристаллический тример – *триоксиметилен* (триоксан). Это вещество не проявляет свойств альдегида, но при деполимеризации высвобождает формальдегид.

Так называемое «сухое горючее», или «*сухой спирт*», который используют туристы, — это спрессованные таблетки триоксана и уротропина.

Важнейшие представители альдегидов и кетонов

Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) — бесцветный газ с резким удушливым запахом, температурой кипения –21 °C, хорошо растворим в воде, токсичен, действует раздражающе на слизистые оболочки дыхательных путей:

$$H{-}C{\lessgtr}^{O}_{H}$$

Формальдегид легко полимеризуется, образуя тример циклической структуры (*триоксан*):

$$3H{-}C{\lessgtr}^{O}_{H} \xrightarrow{H^+} \text{(цикл: } {-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}\text{)}$$

триоксан

или полимер линейного строения $(-O-CH_2-)_n$ – *полиформальдегид* (*параформ*).

Выпускают формальдегид в виде водных растворов, стабилизированных метанолом, либо твёрдых полимеров – *параформа* и *триоксана*. Раствор формальдегида обычно 37–40 %-й (формальдегид хорошо растворяется в воде и спирте); формалин прекрасно сохраняет костный материал, необходимый

Синтезы на основе формальдегида

Рис. 48. Синтезы на основе формальдегида

для восстановления живых тканей, проведения пластических операций. Значительные количества формальдегида расходуются на производство фенолформальдегидных смол, из которых получают пластмассы.

Уксусный альдегид (ацетальдегид, этаналь) – бесцветная жидкость с температурой кипения 20 °C, имеющая резкий неприятный запах, хорошо растворимая в воде:

$$CH_3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!= O}{\diagdown H}$$

Подобно муравьиному, уксусный альдегид легко тримеризуется с образованием *паральдегида* — жидкости с температурой кипения 124,5 °C:

$$3CH_3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!= O}{\diagdown H} \xrightarrow{H^+} \text{(CH}_3\text{CH)}_3\text{O}_3 \text{ (цикл: три группы } CH(CH_3) \text{, соединённые через O)}$$

паральдегид

Из уксусного альдегида получают уксусную кислоту, сложные эфиры, этиловый спирт и т. д.

Из *ароматических* альдегидов наибольшее значение имеет ***бензальдегид*** – бесцветная маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, плохо растворимая в воде, но хорошо – в этаноле:

$$C_6H_5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!= O}{\diagdown H}$$

Бензальдегид легко окисляется на воздухе до бензойной кислоты.

Альдегидная группа является *мета*-ориентантом, поэтому в реакциях электрофильного замещения новый заместитель займёт по отношению к ней *мета*-положение.

Бензальдегид можно получить при реакции щелочного гидролиза дигалогенопроизводного толуола:

$$C_6H_5{-}CHCl_2 \xrightarrow[-\,2NaCl]{2NaOH} C_6H_5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!= O}{\diagdown H}$$

а также – при окислении толуола *хромилхлоридом*:

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow[-\,2NaCl]{CrO_2Cl_2} C_6H_5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!= O}{\diagdown H}$$

Бензальдегид содержится в эфирных маслах, а в виде *глюкозида* (амигдалина) – в семенах горького миндаля, косточках вишни, абрикоса, персика. Он нашёл применение в качестве компонента парфюмерных композиций и пищевых эссенций как сырьё для синтеза душистых веществ – коричного альдегида, коричной кислоты, бензилбензоата, трифенилметановых красителей и т. д.

Ацетон – бесцветная, легколетучая жидкость с характерным запахом и температурой кипения 56,1 °C, легче воды и смешивается ней в любых соотношениях; хорошо растворяется во многих органических растворителях и сам является прекрасным растворителем:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Ацетон получают при окислении вторичного спирта – пропанола-2 или наряду с фенолом при окислении кумола (изопропилбензола).

Непредельные и ароматические альдегиды и кетоны

Простейший непредельный альдегид ***акролеин*** – бесцветная жидкость с резким характерным запахом, температурой кипения 52,5 °C:

$$CH_2{=}CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

Акролеину присущи реакции алкенов и альдегидов. В молекуле акролеина имеется сопряжённая диеновая система, что сказывается и на длинах связей: двойная связь C=C несколько длиннее двойной связи в алкенах (0,136 нм), а простая C–C-связь короче, чем в алканах (0,146 нм). Как и в случае диеновых углеводородов, сопряжение у акролеина проявляется в способности к реакциям 1,4-присоединения.

Например, при гидробромировании акролеина протон присоединяется к атому кислорода карбонильной группы: именно на нём сосредоточен частичный отрицательный заряд. Бромид-ион присоединяется к концевому углеродному атому сопряжённой системы. В результате образуется непредельный спирт, содержащий гидроксильную группу при атоме углерода в sp^2-гибридном состоянии. Он неустойчив и претерпевает перегруппировку Эльтекова – Эрленмейера, превращаясь в β-бромпропионовый альдегид:

$$CH_2{=}CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{HBr} \left[\underset{\underset{Br}{|}}{H_2C}-CH{=}C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow H\end{matrix}\right] \longrightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\beta}{H_2C}}-\overset{\alpha}{CH_2}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

Основные выводы

1. Из формальдегида получают лекарственные препараты, смолы, пластмассы, продукты органического синтеза.
2. Акролеин – непредельный альдегид, обладающий свойствами альдегидов и сопряжённых диенов.

Ключевые понятия. Аминопласты • Уротропин • Акролеин • Формальдегид • Уксусный альдегид

Вопросы и задания

◇ **1.** Обсудите возможность протекания реакции между следующими веществами:
а) пропеналь и хлор;
б) терефталевая кислота и этиленгликоль;
в) акролеин и перманганат калия;
г) пропеналь и водород;
Составьте уравнения возможных реакций.

◇ **2.** Напишите уравнение реакции присоединения HCl к акролеину. Почему в этом случае реакция идёт против правила Марковникова?

◇ **3.** Обсудите различные пути синтеза бензальдегида, используя в качестве исходного соединения бензол и любые неорганические реагенты.

❖ **4.** Какие новые органические соединения можно синтезировать, используя формальдегид в качестве исходного органического соединения?

◆ **5.** Экономически выгодным способом производства формальдегида является окисление метанола в избытке воздуха при 350–430 °С на окисном железомолибденовом катализаторе состава $MoO_3 \cdot Fe_2(MoO_4)_3$. Вычислите выход формальдегида от теоретически возможного, если из метанола массой 8 кг удаётся получить формальдегид объёмом 5,544 $м^3$ (н. у.).

◆ **6.** При окислении 4,3 г альдегида аммиачным раствором оксида серебра выделилось 10,8 г металла. Установите структурную формулу альдегида, напишите формулы всех возможных его изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

Глава 8

Карбоновые кислоты

Первый учебник по органической химии, вышедший в России в 1861 г., автором которого был Д.И. Менделеев, начинался не с привычного для нас раздела «Предельные углеводороды», а с рассмотрения химии *карбоновых кислот* (от лат. *carbon* – «углерод», «уголь»; молекулы всех карбоновых кислот содержат углерод).

Эти соединения, выделяемые из растительных и животных организмов, были тщательно изучены задолго до утверждения в химии теории строения органических соединений. К началу XVIII в. были известны муравьиная, уксусная, бензойная, янтарная, салициловая кислоты:

$H{-}C{\overset{\textstyle O}{\underset{\textstyle OH}{\lessgtr}}}$ муравьиная кислота

$CH_3{-}C{\overset{\textstyle O}{\underset{\textstyle OH}{\lessgtr}}}$ уксусная кислота

$C_6H_5{-}COOH$ бензойная кислота

$HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ янтарная кислота

$HO{-}C_6H_4{-}COOH$ салициловая кислота

Муравьиная кислота — надёжное оружие рыжих муравьёв; ядовитая железа такого муравья содержит от 20 до 70 % муравьиной кислоты, являющейся главным компонентом его «оборонного средства». Этим оружием муравьи и парализуют добычу.

С древнейших времён люди знали, что при скисании вина образуется уксус, который использовали для придания пище кислого вкуса. *Уксусная кислота* (от греч. *oxos* — «кислый»; от лат. *acetum* — «уксус», *acidys* — «кислый») – одно из первых органических соединений, которое было выделено в относительно чистом виде и описано уже в IX в. арабскими химиками как продукт перегонки натурального винного уксуса; 3 %-й водный раствор этой кислоты хорошо известен в быту как столовый уксус.

Благодаря работам выдающегося шведского химика Карла Вильгельма Шееле к концу XVIII в. стало известно около десяти различных органических кислот. В листьях щавеля обнаружена *щавелевая* кислота; из кислого молока выделена *молочная* кислота; из яблок – *яблочная*. Она обнаружена также в виноградном соке, в недозрелой рябине. Кислый вкус лимонов и апель-

синов обусловлен присутствием *лимонной* кислоты, которая была выделена впервые Шееле из сока лимонов, где её содержание достигает 80 %.

$$HO-C(=O)-C(=O)-OH$$

щавелевая кислота

$$CH_3-CH(OH)-C(=O)-OH$$

молочная кислота

$$HO-C(=O)-CH(OH)-CH_2-C(=O)-OH$$

яблочная кислота

$$HOOC-CH_2-C(COOH)(OH)-CH_2-COOH$$

лимонная кислота

Лимонная кислота обнаружена в плодах крыжовника, в малине, в свекловичном соке. В масле арахиса содержится *арахисовая* кислота $C_{19}H_{39}COOH$. *Капроновая*, *каприловая* и *каприновая* кислоты, содержащие в своём составе соответственно 6, 8 и 10 углеродных атомов, найдены в козьем (от лат. *caper* – «коза») жире и молоке. В природе в основном встречаются кислоты с чётным числом углеродных атомов.

В составе бальзамов и различных природных смол была обнаружена *бензойная* кислота.

§ 44. Классификация, изомерия и номенклатура карбоновых кислот. Методы их синтеза

Карбоновые кислоты – ещё один класс органических кислородсодержащих соединений.

Карбоновые кислоты – органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько _карбоксильных_ групп –COOH.

Общая формула карбоновых кислот:

$$\mathbf{R-C(=O)-OH}$$

Функциональная группа карбоновых кислот – карбоксильная – включает **карб**онил $>C=O$ и гидр**оксил** $-OH$. Остаток кислоты без гидроксильной группы $R-C(=O)-$ называется **ацил** (ацильный радикал).

В молекулах некоторых кислот наряду с карбоксильной содержатся и другие функциональные группы, из которых важнейшими являются гидрокси-(–OH)- и аминогруппы(–NH_2). Первые из этих веществ относятся к классу *гидроксикислот* (лимонная, молочная), а вторые – к *аминокислотам* (например, *аминоуксусная* кислота $NH_2–CH_2–COOH$). Подробнее с этими соединениями мы будем знакомиться позже.

Классифицировать карбоновые кислоты можно по типу углеводородного радикала, по числу карбоксильных групп, по наличию в молекулах карбоновых кислот других функциональных групп (гидроксикислоты, аминокислоты и т. д.).

По природе углеводородного радикала карбоновые кислоты подразделяются на алифатические (CH_3COOH – уксусная кислота) и ароматические (C_6H_5COOH – бензойная кислота); предельные ($CH_3CH_2CH_2COOH$ – масляная кислота) и непредельные ($CH_3–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_7COOH$ – олеиновая кислота).

Число карбоксильных групп (–COOH), каждая из которых содержит один подвижный атом водорода, определяет *оснóвность* карбоновых кислот. По этому признаку карбоновые кислоты делят на однооснóвные (*монокарбоновые)* – уксусная; двухоснóвные (*дикарбоновые*) – щавелевая и многооснóвные (*поликарбоновые*) – лимонная.

Общая формула предельных однооснóвных кислот: $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$, или $\mathbf{C_nH_{2n+1}COOH}$. Гомологический ряд алифатических однооснóвных карбоновых кислот открывает муравьиная (метан**овая**) кислота, в которой функциональная карбоксильная группа связана с атомом водорода H–COOH .

По номенклатуре ИЮПАК (табл. 13) названия кислот складываются из названия алкана, которому соответствует самая длинная углеродная цепочка, включающая карбоксильную группу, с прибавлением **-овая**:

HCOOH	CH_3COOH	CH_3CH_2COOH
метан**овая**	этан**овая**	пропан**овая**

Атому углерода, включённому в состав карбоксильной группы, присваивается номер 1. Например:

$$\overset{5}{CH_3}–\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{4}{CH}}–\overset{3}{CH_2}–\overset{2}{CH_2}–\overset{1}{COOH}$$

4-метилпентановая кислота

Для органических кислот чаще используют тривиальные названия, которые обычно указывают на источник выделения кислот, а не на химическую структуру. Например, жжение при укусе муравья вызывается *муравьиной* кислотой HCOOH. *Уксусная* кислота CH_3COOH впервые выделена из уксуса, образующегося при скисании вина. *Масляная* кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$ сообщает прогорклому маслу его типичный запах (от лат. *butyrum* — «масло»),

Таблица 13. Формулы и названия важнейших карбоновых кислот по тривиальной и международной номенклатурам

Формула	**Тривиальное название**	**Название по номенклатуре ИЮПАК**	**Название соли**	**Название ацильного радикала**
$HCOOH$	Муравьиная	Метановая	Формиат	Формил
CH_3COOH	Уксусная	Этановая	Ацетат	Ацетил
CH_3CH_2COOH	Пропионовая	Пропановая	Пропионат	Пропионил
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Масляная	Бутановая	Бутират	Бутирил
$CH_3CH(CH_3){-}COOH$	Изомасляная	2-метилпропановая	Изобутират	Изобутирил
$CH_3{-}(CH_2)_3{-}COOH$	Валериановая	Пентановая	Валерат	Валерил
$CH_3{-}(CH_2)_4{-}COOH$	Капроновая	Гексановая	Капрат	Каприл
$CH_3{-}(CH_2)_{14}{-}COOH$	Пальмитиновая	Гексадекановая	Пальмитат	Пальмитил
$CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COOH$	Стеариновая	Октадекановая	Стеарат	Стеарил
$CH_2{=}CH{-}COOH$	Акриловая	Пропеновая	Акрилат	Акроил
$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$	Метакриловая	2-Метилпропеновая	Метакрилат	Метакроил
$C_{17}H_{33}{-}COOH$	Олеиновая	*цис*-9-деценовая	Олеат	Олеил
$C_6H_5{-}COOH$	Бензойная	Бензойная	Бензоат	Бензоил
$HOOC{-}COOH$	Щавелевая	Этандиовая	Оксалат	Оксалил
$HOOC{-}CH_2{-}COOH$	Малоновая	Пропандиовая	Малонат	Малоноил
$HOOC{-}(CH_2)_2{-}COOH$	Янтарная	Бутандиовая	Сукцинат	Сукционил

бутираты – соли и эфиры масляной кислоты, что дало название масляной кислоте.

В названии ароматических кислот в качестве родоначальной структуры по правилам ИЮПАК выбрана *бензойная кислота*.

Изомерия одноосно́вных карбоновых кислот

В ряду карбоновых кислот различают как структурную, так и пространственную изомерии.

Рассмотрим некоторые виды этих типов изомерии.

1. *Изомерия углеродного скелета.*

$$C_4H_9COOH$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \qquad CH_3{-}\underset{\large CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}COOH$$

пентановая кислота (валериановая) — 3-метилбутановая кислота (изовалериановая)

2. *Межклассовая изомерия (карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам).*

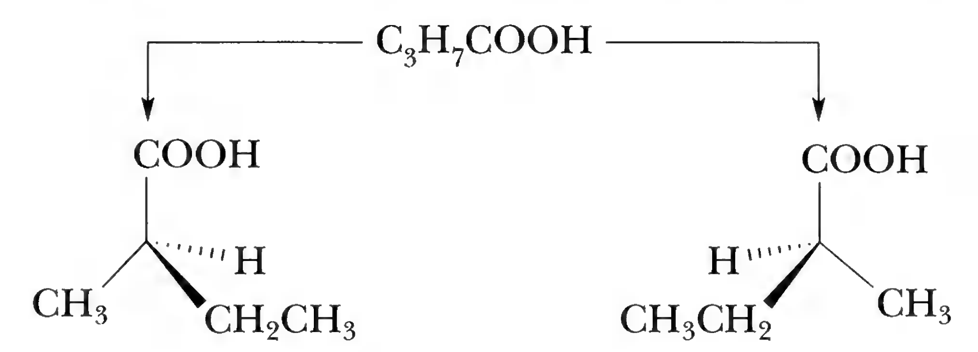
$$C_3H_7COOH$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \qquad CH_3{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_3$$

бутановая кислота — этилацетат (сложный эфир)

3. *Оптическая изомерия.*

При наличии в молекуле карбоновой кислоты асимметрического атома углерода (см. § 47) возможна оптическая изомерия. Например:



Изомерия положения функциональной группы у *одноосно́вных* карбоновых кислот отсутствует.

4. *Геометрическая изомерия* (*цис-транс-изомерия*).

Этот вид изомерии характерен для непредельных карбоновых кислот. Так, для олеиновой кислоты существуют два геометрических изомера:

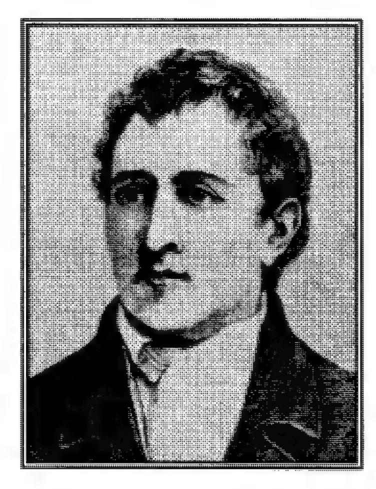
$$C_{17}H_{33}COOH$$

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \qquad CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

олеиновая кислота (*цис*-изомер) — элаидиновая кислота (*транс*-изомер)

Карл Вильгельм Шееле – шведский химик, член Шведской Королевской академии наук. Синтезировал мышьяковую и синильную кислоты, впервые выделил из растительного сырья мочевую, щавелевую, молочную, лимонную, яблочную, галловую, винную кислоты; синтезировал глицерин.

Шееле первым получил и исследовал перманганат калия $KMnO_4$, разработал способ получения фосфора из костей, открыл сероводород H_2S; из вольфрамата кальция, названного впоследствии в честь учёного *шеелитом*, получил оксид вольфрама WO_3.



Карл Вильгельм Шееле (1742–1786)

Получение карбоновых кислот

Наиболее часто для синтеза карбоновых кислот используются реакции окисления различных органических соединений, поскольку атом углерода в карбоксильной группе находится в окисленном состоянии.

Реакции окисления. Для получения карбоновых кислот используются углеводороды и кислородсодержащие органические соединения. Приведём примеры реакций окисления.

1. Окисление альдегидов.

$$CH_3-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix} + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_3-C\begin{smallmatrix}=O\\-OH\end{smallmatrix} + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

этаналь — этановая кислота (уксусная)

2. Окисление первичных спиртов. Использование сильных окислителей (например, перманганата калия $KMnO_4$ в кислой среде) позволяет, минуя стадию образования альдегида, получить из спиртов карбоновые кислоты.

Так, при окислении бутанола-1 перманганатом калия в серной кислоте образуется *масляная кислота*:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[-K_2SO_4,\ -MnSO_4,\ -H_2O]{KMnO_4,\ H_2SO_4,\ t} CH_3-CH_2-CH_2-C{\lessgtr}^{O}_{OH}$$

бутанол-1 — масляная кислота

3. Окисление алканов. Низшие и высшие карбоновые кислоты получают в промышленности каталитическим окислением предельных углеводородов кислородом воздуха. В качестве исходного сырья используют обычно углеводороды нефти:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 2{,}5O_2 \xrightarrow{кат.} 2CH_3-COOH + H_2O$$

бутан — уксусная кислота

4. Окисление алкенов. При окислении алкенов раствором $KMnO_4$ в серной кислоте происходит расщепление молекул алкенов по двойной связи с образованием соответствующих карбоновых кислот:

$$CH_3-CH{=}CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-K_2SO_4,\ -MnSO_4,\ -H_2O]{H_2SO_4,\ KMnO_4,\ t} CH_3COOH + CH_3CH_2COOH$$

пентен-2 — этановая (уксусная) кислота — пропановая кислота

Реакции гидролиза. *Гидролиз функциональных производных* карбоновых кислот (амидов, галогенангидридов, ангидридов, нитрилов, сложных эфиров) приводит к получению соответствующих карбоновых кислот. Схема этого процесса в общем виде:

$$R-CH_2-C{\equiv}N \xrightarrow{2H_2O,\ H^+} R-CH_2-C{\lessgtr}^{O}_{ONH_4} \xrightarrow[-NH_4Cl]{HCl} R-CH_2-C{\lessgtr}^{O}_{OH}$$

нитрил — аммониевая соль — карбоновая кислота

При гидролизе *тригалогенопроизводных углеводородов*, в молекулах которых атомы галогенов находятся при одном и том же углеродном атоме, на промежуточном этапе образуется неустойчивый *триол* (трёхатомный спирт), который претерпевает самопроизвольную дегидратацию с образованием соответствующей карбоновой кислоты:

$$CH_3-CH_2-CCl_3 \xrightarrow{+3OH^-} [CH_3-CH_2-C(OH)_3] \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CH_2-COOH$$

1,1,1-трихлорпропан — пропановая кислота

Основные выводы

1. Карбоновыми кислотами называются органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько *карбоксильных* групп $-COOH$.
2. По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты делятся на одноосно́вные (*монокарбоновые*), двух- (*дикарбоновые*) и многоосно́вные.
3. Общая формула предельных одноосно́вных карбоновых кислот: $C_nH_{2n}O_2$, или $C_nH_{2n+1}COOH$.
4. Карбоновые кислоты могут быть получены окислением углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонов, а также гидролизом функциональных производных карбоновых кислот.

Ключевые понятия. Карбоновые кислоты • Карбоксильная группа • Ацильный радикал • Гидролиз нитрилов • Получение карбоновых кислот

Вопросы и задания

❖ **1.** Составьте структурные формулы изомеров состава: а) $C_4H_8O_2$, б) $C_5H_{10}O_2$. Дайте им названия по международной номенклатуре.

❖ **2.** На примере 2-метилбутановой кислоты рассмотрите возможные типы изомерии карбоновых кислот.

◆ **3.** Одним из первых примеров *цис-транс*-изомерии явились изомерные малеиновая (*цис*-бутендиовая) и фумаровая (*транс*-бутендиовая) кислоты. Порядок соединения атомов в их молекулах одинаков, а пространственное строение различается. Имеются отличия и в свойствах. Малеиновая кислота имеет более низкую температуру плавления, чем фумаровая, 135 и 287 °C соответственно. При нагревании малеиновая кислота образует соответствующий ангидрид, а фумаровая – нет. Дайте объяснения этим фактам.

◇ **4.** Приведите примеры органических соединений, проявляющих кислотные свойства. Какие факторы усиливают эти свойства?

❖ **5.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочки превращений:
а) уксусная кислота → ацетат натрия → метан → метилбромид → метиловый спирт → муравьиная кислота;
б) уксусная кислота → ацетат аммония → амид уксусной кислоты → уксусная кислота.

◇ **6.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить:
а) муравьиную кислоту из метилового спирта;
б) пропионовую кислоту из ацетилена;
в) уксусную кислоту из метана;
г) масляную кислоту из ацетальдегида.

◇ **7.** Предложите несколько способов синтеза бензойной кислоты, используя в качестве исходных органические соединения.

❖ **8.** На нейтрализацию 152 г смеси уксусной и муравьиной кислот было израсходовано 600 г 20%-го раствора гидроксида натрия. Определите состав исходной смеси кислот.

❖ **9.** При сжигании порции органического вещества массой 14,8 г образуются диоксид углерода объёмом 13,44 л (н. у.) и вода массой 10,8 г. Относительная плотность паров органического вещества по воздуху составляет 2,552. Определите молекулярную формулу органического вещества, составьте формулы изомеров и дайте им названия.

❖ **10.** Некоторый спирт подвергли окислению, при этом образовалась одноосно́вная карбоновая кислота. При сжигании 13,2 г этой кислоты получили углекислый газ, для полной нейтрализации которого потребовалось 192 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 28 % (ρ = 1,25 г/мл). Установите формулу исходного спирта.

§45. Строение и свойства карбоновых кислот

Поскольку свойства карбоновых кислот определяет наличие функциональной карбоксильной группы –COOH, рассмотрим подробнее её строение.

Электронное строение карбоксильной группы

Чтобы разобраться в особенностях электронного строения карбоксильной группы, напишем общую формулу карбоновых кислот и выделим функциональную группу:

$$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

Двойная связь **>C=O** в карбонильной группе полярна; её присутствие в молекулах органических соединений обычно обусловливает склонность *к реакциям нуклеофильного присоединения* (A_N). Именно это отмечалось ранее для карбонильных соединений – *альдегидов и кетонов*.

Гидроксильная группа **–OH** в составе молекулы кислоты обеспечивает ей проявление ***слабых кислотных свойств***. Как скажется на свойствах карбоновых кислот одновременное присутствие в их молекулах гидроксильной и карбонильной групп?

Атом углерода карбонильной группы находится в sp^2-гибридном состоянии. Он образует три σ-связи: две с атомами кислорода и одну с атомом водорода в муравьиной кислоте или углерода в молекулах других карбоновых кислот (рис. 49).

Негибридизованные *p*-орбитали атома углерода и карбонильного атома кислорода перекрываются с образованием π-связи (рис. 50).

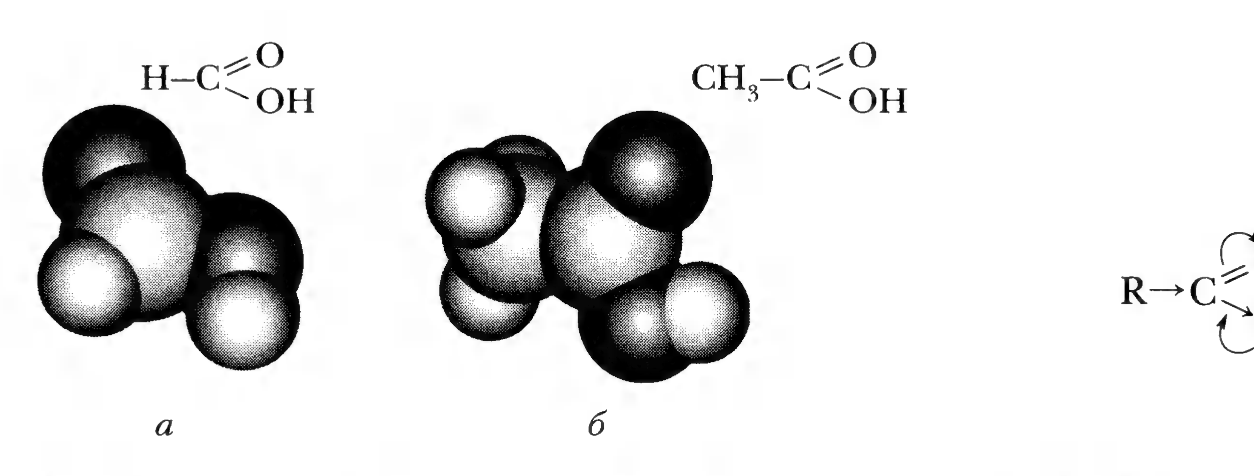


Рис. 49. Масштабные модели молекул карбоновых кислот: *а* — муравьиной кислоты; *б* — уксусной кислоты

Рис. 50. Схема образования π-связи и *p*-,π-сопряжения в карбоксильной группе

Однако по сравнению с альдегидами и кетонами углеродный атом карбонильной группы в молекуле карбоновой кислоты имеет меньший положительный заряд благодаря положительному мезомерному эффекту (+*M*) атома кислорода гидроксильной группы –OH, имеющего неподелённую электронную пару на *p*-орбитали.

Этот эффект заметно «гасит» частичный положительный заряд (δ^+) на углеродном атоме карбонильной группы.

Таким образом, карбонильная группа карбоновых кислот поляризована существенно в меньшей степени, чем в молекулах альдегидов и кетонов, и в отличие от последних фактически не способна к реакциям присоединения. При этом возрастает полярность связи O–H и катион водорода легче отщепляется. *У карбоновых кислот по сравнению со спиртами и фенолами кислотные свойства выражены значительно сильнее.*

Физические свойства карбоновых кислот

Основные характеристики важнейших кислот представлены в Приложении 2. Первые три члена гомологического ряда предельных одноосно́вных карбоновых кислот – *жидкости*, хорошо растворимые в воде. Карбоновые кислоты имеют аномально высокие температуры кипения из-за наличия *межмолекулярных водородных связей* и существуют в виде ***циклических димеров*** (в основном) и линейных олигомеров:

$$\mathrm{R{-}C}\begin{matrix}\overset{\delta^-}{\text{=O}}\text{----}\overset{\delta^+}{\text{HO}}\\ \text{–}\overset{\delta^+}{\text{OH}}\text{---}\overset{\delta^-}{\text{O=}}\end{matrix}\mathrm{C{-}R}$$

циклический димер

$$\text{---O=}\underset{}{\overset{\mathrm{R}}{\mathrm{C}}}\text{–OH---O=}\overset{\mathrm{R}}{\mathrm{C}}\text{–OH---O=}\overset{\mathrm{R}}{\mathrm{C}}\text{–OH---}$$

линейный олигомер

С увеличением молекулярной массы температуры кипения кислот возрастают. Любопытную закономерность можно выявить, сравнивая и температу-

ры плавления карбоновых кислот. Кислоты с чётным числом углеродных атомов имеют более высокие температуры плавления, чем с нечётным (см. Приложение 2). С увеличением числа углеродных атомов в молекуле кислоты это альтернирование температур плавления уменьшается, а начиная с кислоты, содержащей 36 углеродных атомов, вовсе исчезает.

Химические свойства карбоновых кислот

Несмотря на то что в молекулах карбоновых кислот имеются карбонильная и гидроксильная группы, они заметно отличаются по химическим свойствам от спиртов и карбонильных соединений (альдегидов и кетонов). Взаимное влияние этих групп приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле кислоты, влияя на реакционную способность последней.

Карбоновые кислоты *изменяют окраску индикатора* и проявляют все свойства, характерные для кислот, обладая при этом и рядом специфических свойств.

Кислотные свойства. Одноосно́вные карбоновые кислоты являются слабыми электролитами:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Подобно минеральным кислотам, они реагируют с металлами, оксидами, основаниями, солями, вытесняя более слабые кислоты.

Если при α-углеродном атоме находится акцепторный заместитель, сила кислоты возрастает:

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3 \rightarrow COOH^{\delta^+}} < \underset{\text{монохлоруксусная кислота}}{\underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{CH_2} \rightarrow COOH^{\delta^+}} < \underset{\text{дихлоруксусная кислота}}{Cl \leftarrow \underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{CH} \rightarrow COOH^{\delta^+}} < \underset{\text{трихлоруксусная кислота}}{Cl \leftarrow \overset{\overset{Cl}{\uparrow}}{\underset{\underset{Cl}{\downarrow}}{C}} \rightarrow COOH^{\delta^+}}$$

Реакция этерификации. Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами в присутствии минеральной кислоты приводит к образованию сложных эфиров. Это – *реакция этерификации*. Введением изотопа кислорода (^{18}O) в молекулу спирта было показано, что в этой реакции молекула кислоты отщепляет гидроксильную группу –OH, а молекула спирта – катион водорода H^+. Почему же всё-таки молекула кислоты, а не спирта отщепляет группу –OH? Уравнение реакции выглядит так:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + HO^{18}-CH_2-CH_3 \xrightleftharpoons{H^+,\ t} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^{18}-CH_2-CH_3\end{matrix} + H_2O$$

этилацетат
(уксусноэтиловый эфир)

Рассмотрим механизм этой реакции, который представлен на следующей схеме.

$$R{-}\overset{\delta^+}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow O^{\delta^-}\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + H^+ \rightleftarrows R{-}\overset{OH}{\underset{OH}{C^+}} \;\; :\!O(H){-}R' \xrightleftharpoons{H^+,\,t} R{-}\underset{OH}{\overset{OH}{C}}{-}\overset{+\;18}{O}(R'){-}H \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R{-}\underset{\overset{+}{O}H_2}{\overset{OH}{C}}{-}\overset{18}{O}{-}R' \xrightarrow[-H^+]{-H_2O} R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O^{18}{-}R'\end{smallmatrix}$$

Таким образом, причина того, что группа —OH отщепляется от кислоты, а катион водорода – от молекулы спирта, заключается в следующем: катализатор активирует карбоновую кислоту, обеспечивая её дальнейшее взаимодействие с молекулой спирта.

Реакции с участием углеводородного радикала (реакции замещения). Карбоновые кислоты взаимодействуют с галогенами в присутствии красного фосфора *(реакция Геля – Фольгарда – Зелинского)*:

$$\overset{\beta}{C}H_3{-}\overset{\alpha}{C}H_2{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \xrightarrow[-HBr]{Br_2,\ P_{красн.}} CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

пропановая кислота — 2-бромпропановая кислота

Замещению подвергаются атомы водорода при α-углеродном атоме, которые активированы находящейся по соседству карбоксильной группой.

Образование функциональных производных. Общим свойством всех функциональных производных карбоновых кислот является то, что они могут быть получены из карбоновой кислоты и вновь в неё превращены при гидролизе. Рассмотрим получение некоторых производных:

1. Галогенангидриды. При действии на карбоновые кислоты хлоридов и бромидов фосфора (V) и (III) гидроксильная группа замещается на галоген с образованием соответствующих хлор- или бромангидридов карбоновых кислот:

$$CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \xrightarrow[-POCl_3,\ -HCl]{PCl_5} CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{smallmatrix}$$

уксусная кислота — ацетилхлорид

Галогенангидриды карбоновых кислот гораздо более активны, чем сами кислоты в реакциях нуклеофильного замещения (S_N). Получение сложных эфиров с их участием, в отличие от реакции этерификации, необратимо. Например, получить сложный эфир фенола действием на него уксусной кислоты не удаётся, а при реакции с ацетилхлоридом образуется уксусно-фениловый эфир (фенилацетат):

$$C_6H_5{-}OH + CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + HCl$$

фенол ацетилхлорид фенилацетат

2. Ангидриды. При действии на карбоновые кислоты водоотнимающих реагентов в процессе межмолекулярной дегидратации образуются ангидриды карбоновых кислот:

$$\begin{matrix}CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}\\ + \\ CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{matrix}\end{matrix} \xrightarrow[-\,HPO_3]{P_2O_5} \begin{matrix}CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow \end{matrix}\\ \qquad O\\ CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow O\end{matrix}\end{matrix}$$

уксусный ангидрид

Уксусный ангидрид находит широкое применение в различных реакциях ацилирования, при получении ацетатного волокна, фармацевтических препаратов и др.

3. Амиды. Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводит к образованию амидов:

$$CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + 2NH_3 \longrightarrow CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + NH_4Cl$$

ацетилхлорид ацетамид

Амиды кислот можно также получить при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот по схеме:

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4 \xrightarrow{t} CH_3CONH_2 + H_2O$$

При термическом разложении амидов карбоновых кислот в присутствии водоотнимающих средств, например фосфорного ангидрида, образуются *нитрилы*, являющиеся также функциональными производными карбоновых кислот:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{t} CH_3-C\equiv N$$

ацетамид этаннитрил

Сплавление солей карбоновых кислот со щёлочью. В процессе сплавления солей карбоновых кислот с твёрдой щелочью происходит расщепление углеродной связи и образуются алканы:

$$CH_3-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\,(тв.)\end{matrix} + NaOH(тв.) \xrightarrow{(сплавл.),\ t} CH_3-CH_3 + Na_2CO_3$$

Основные выводы

1. Карбоновые кислоты имеют аномально высокие температуры кипения из-за наличия межмолекулярных водородных связей и существуют в основном в виде димеров.
2. Карбонильная группа карбоновых кислот не способна к реакциям присоединения и конденсации, характерным для альдегидов и кетонов.
3. Кислотные свойства карбоновых кислот значительно сильнее по сравнению со спиртами и фенолами.
4. Карбоновые кислоты проявляют общие свойства кислот: реагируют с основными оксидами, основаниями, амфотерными оксидами и гидроксидами, с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода. Карбоновые кислоты могут вытеснять другие слабые и летучие кислоты из их солей.
5. Специфическими свойствами карбоновых кислот являются реакции этерификации, замещения водорода в углеводородном радикале на галоген, способность к образованию функциональных производных карбоновых кислот.

Ключевые понятия. Кислотные свойства • Димеры карбоновых кислот • Функциональные производные карбоновых кислот

Именные реакции. Реакция Геля – Фольгарда – Зелинского

Вопросы и задания

◇ **1.** На примере пропановой кислоты обсудите химические свойства карбоновых кислот. Запишите необходимые уравнения реакций и укажите условия их проведения.

◇ **2.** Какая из кислот будет реагировать с металлическим магнием с максимальной скоростью, а какая – с минимальной: а) пропановая; б) 2-хлорпропановая; в) 3-хлорпропановая? Напишите уравнения соответствующих реакций.

❖ **3.** С какими из перечисленных ниже веществ реагирует уксусная кислота: хлор, гидроксид калия, оксид марганца(II), карбонат магния, медь, бутанол-1, аммиак, сульфат натрия? Составьте уравнения возможных реакций, указав условия их осуществления.

❖ **4.** В четырех колбах без этикеток находятся: муравьиная кислота, уксусная кислота, этанол и *н*-гексан. Как распознать, какое вещество находится в каждой из колб?

❖ **5.** Галогенангидриды карбоновых кислот могут быть получены при взаимодействии органических кислот с тионилхлоридом $SOCl_2$. Напишите уравнение этой реакции. В чём преимущество данного метода синтеза хлорангидрида по сравнению с реакцией, где используются хлориды фосфора?

❖ **6.** Предложите методы синтеза пропилацетата с использованием функциональных производных карбоновых кислот. Запишите соответствующие уравнения химических реакций. В чём принципиальное отличие этих процессов от метода синтеза пропилацетата с использованием уксусной кислоты?

❖ **7.** Определите молекулярную формулу одноосно́вной карбоновой кислоты, содержащей 62,0 % углерода и 27,6 % кислорода. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

❖ **8.** Расположите в порядке усиления кислотных свойств перечисленные соединения: а) фенол, муравьиная кислота, хлороводородная кислота, пропанол-1; б) этанол, *п*-крезол, бромоводородная кислота, вода, уксусная кислота, угольная кислота.

❖ **9.** В ходе декарбоксилирования 37 г предельной одноосно́вной карбоновой кислоты образовалось 11,2 л (н. у.) газообразного вещества. О какой кислоте идёт речь? Напишите уравнение реакции декарбоксилирования этой кислоты.

§ 46. Важнейшие представители карбоновых кислот

Предельные одноосно́вные карбоновые кислоты

Муравьиная кислота

В последнее десятилетие в атмосфере увеличилась концентрация муравьиной кислоты. Источником её накопления являются выхлопные газы и различные промышленные дымы, претерпевающие химические превращения под действием солнечных лучей. В промышленности муравьиную кислоту получают взаимодействием гидроксида натрия с оксидом углерода(II) при повышенных температуре и давлении с последующим кислотным гидролизом полученного формиата натрия:

$$CO + NaOH \xrightarrow{120\ ^\circ C} H{-}C{\lesssim}^{O}_{ONa} \xrightarrow[-\ NaCl]{HCl} H{-}C{\lesssim}^{O}_{OH}$$

В отличие от других одноосно́вных карбоновых кислот муравьиная кислота обладает некоторыми особыми свойствами.

Раствор муравьиной кислоты вступает в реакцию «серебряного зеркала», т. е. взаимодействует при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра (I). В упрощённом виде схема этого процесса выглядит так:

$$H{-}C{\lesssim}^{O}_{OH} \xrightarrow[-\ 2Ag\downarrow]{Ag_2O\ (аммиачн.\ р\text{-}р)} \left[HO{-}C{\lesssim}^{O}_{OH} \right] \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

Взаимодействие муравьиной кислоты с концентрированной серной кислотой приводит к образованию оксида углерода (II) CO – это один из способов получения угарного газа в лабораторных условиях:

$$H{-}C{\lesssim}^{O}_{OH} \xrightarrow{H_2SO_4\ (конц.),\ t} CO + H_2O$$

Муравьиная кислота примерно в десять раз сильнее остальных одноосно́вных алифатических карбоновых кислот и обладает эффективным бактерицидным действием. Соли муравьиной кислоты – *формиаты.*

Уксусная кислота

Эта кислота известна с глубокой древности. Она образуется при скисании вина на воздухе или под действием ферментов:

$$\underset{этанол}{CH_3{-}CH_2{-}OH} \xrightarrow[-\ H_2O]{O_2,\ ферменты} \underset{уксусная\ кислота}{CH_3{-}COOH}$$

В промышленности уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана:

$$\underset{бутан}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{O_2,\ t} 2CH_3{-}COOH$$

Другой способ её синтеза – каталитическое окисление уксусного альдегида, который, в свою очередь, получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии водных растворов хлоридов палладия и меди (II) (см. с. 242).

Уксусная кислота при комнатной температуре – жидкость с характерным запахом. Уксусная кислота и большинство её солей хорошо растворимы в воде.

Она используется при производстве волокон, эфиров, красителей, лекарственных препаратов, гербицидов (от лат. *herba* – «трава» и *caedo* – «убиваю»). Раствор уксусной кислоты (3–8 %-й) применяется в качестве пищевого уксуса, для приправы при консервировании продуктов. В продажу поступает также 80%-й раствор уксусной кислоты, называемый *уксусной эссенцией* (от лат. *essentia* – «сущность»).

Соли и эфиры уксусной кислоты – ***ацетаты***. Многие из них термически неустойчивы, что находит промышленное применение. Так, при разложении ацетата кальция образуется карбонат кальция и ацетон:

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{t} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CaCO_3$$

Непредельные карбоновые кислоты

Акриловая и метакриловая кислоты

Важнейшими непредельными кислотами являются акриловая (пропеновая) и метакриловая (2-метилпропеновая) кислоты:

$$CH_2=CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} \qquad CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

акриловая кислота — метакриловая кислота

В промышленности акриловую кислоту получают окислением пропена в присутствии молибденового катализатора или гидролизом *нитрила акриловой кислоты*:

$$CH_2=CH-CN \xrightarrow[-\ NH_4Cl]{H_2O,\ HCl} CH_2=CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Для непредельных кислот характерны реакции как карбоновых кислот, так и алкенов. Наличие кратных связей обеспечивает непредельным кислотам и их эфирам способность вступать в *реакции полимеризации*. При полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты образуется **органическое стекло (плексиглас)** (см. с. 278):

$$nCH_2=C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow \left(-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{COOCH_3}{|}}{C}}-\right)_n$$

Высшие предельные и непредельные карбоновые кислоты

Высокомолекулярные предельные карбоновые кислоты. Важнейшими среди них являются *пальмитиновая* (гексадекановая) $C_{15}H_{31}COOH$ и *стеариновая* (октадекановая) $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты, входящие в состав твёрдых природных жиров. Условно их структурные формулы можно записать так:

пальмитиновая кислота

стеариновая кислота

Их получают каталитическим окислением парафина или гидролизом жиров. Они используются при изготовлении *мыла*, а стеариновая кислота – ещё и при производстве *стеариновых свечей*.

Высокомолекулярные непредельные карбоновые кислоты – *олеиновая* $C_{17}H_{33}COOH$ (в составе её молекулы одна двойная связь), *линолевая* $C_{17}H_{31}COOH$ (в составе молекулы две двойные связи), *линоленовая* $C_{17}H_{29}COOH$ (в составе молекулы три двойные связи) – входят в состав растительных масел.

Все они имеют *цис*-расположение заместителей при двойных связях.

Отношение олеиновой кислоты к бромной воде и раствору перманганата калия. Наливаем в две пробирки по 5 мл олеиновой кислоты, затем добавляем в первую пробирку 5 мл бромной воды, а во вторую – 5 мл перманганата калия. Пробирки закрываем пробками и интенсивно встряхиваем. Растворы в пробирках обесцветятся. Это доказывает непредельность олеиновой кислоты.

Линолевая и линоленовая кислоты не могут синтезироваться в организме и поступают с пищей (содержатся в растительных маслах), способствуя снижению содержания в крови холестерина. Склонность непредельных кислот к окислению используется при изготовлении *олифы* из льняного и конопляного масел, в состав которых в виде сложных эфиров входят олеиновая и линолевая кислоты.

Бензойная кислота

Простейшим представителем *ароматических карбоновых кислот* является бензойная кислота $C_6H_5–COOH$ – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 122 °С, плохо растворимое в холодной воде, но

хорошо – в горячей. Она входит в состав различных природных смол, содержится в плодах и ягодах. В промышленности бензойную кислоту получают каталитическим окислением толуола кислородом воздуха при повышенных температуре и давлении в присутствии солей кобальта:

$$C_6H_5{-}CH_3 + 3O_2 \xrightarrow{t,\ p,\ \text{кат.}} C_6H_5{-}C\begin{matrix}{=}O\\ {-}OH\end{matrix} + 2H_2O$$

Отличительной особенностью ароматических кислот является их склонность к *декарбоксилированию* – разложению с выделением оксида углерода (IV):

$$C_6H_5{-}C\begin{matrix}{=}O\\ {-}OH\end{matrix} \xrightarrow[-\ CO_2]{t} C_6H_6$$

Ароматические кислоты сильнее алифатических.

Соли бензойной кислоты называются ***бензоаты***. Они находят применение в медицине: входят в состав лекарственных средств, используемых при ревматизме. Бензойную кислоту применяют в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов, душистых веществ, красителей, а также в пищевой промышленности в качестве консерванта.

Двухосно́вные алифатические карбоновые кислоты

В молекулах двухосно́вных карбоновых кислот две карбоксильные группы. *Дикарбоновые кислоты* — кристаллические вещества с высокими температурами плавления – образуют свой гомологический ряд. В основе названий алифатических дикарбоновых кислот – названия соответствующих алканов. Присутствие двух карбоксильных групп в молекуле двухосно́вной карбоновой кислоты обозначают добавлением умножающего суффикса **-ди-** к названию соответствующего углеводорода. Приведём примеры этих кислот (табл. 14).

Свойства, присущие одноосно́вным карбоновым кислотам, характерны и для двухосно́вных. Однако по сравнению с одноосно́вными дикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, что объясняется электроноакцепторным действием второй группы –COOH. При этом влияние одного карбоксила на диссоциацию другого заметно снижается по мере удаления их друг от друга.

Щавелевая кислота

Эта кислота открывает гомологический ряд двухосно́вных карбоновых кислот. Соли и эфиры щавелевой кислоты называются *оксалаты*. Они широко распространены в природе, содержатся в листьях растений – щавеля и ревеня. Щавелевая кислота хорошо растворима в воде.

При взаимодействии с раствором перманганата калия в серной кислоте щавелевая кислота проявляет восстановительные свойства:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Таблица 14. Важнейшие представители дикарбоновых кислот

Название	Структурная формула	$t_{пл}$, °C
Щавелевая (этандиовая)	HOOC–COOH	190
Малоновая (пропандиовая)	$HOOC–CH_2–COOH$	136
Янтарная (бутандиовая)	$HOOC–(CH_2)_2–COOH$	185
Глутаровая (пентандиовая)	$HOOC–(CH_2)_3–COOH$	98
Адипиновая (гександиовая)	$HOOC–(CH_2)_4–COOH$	153

При нагревании с концентрированной серной кислотой щавелевая кислота разлагается на оксиды углерода (II) и (IV) и воду:

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)} CO + CO_2 + H_2O$$

Декарбоксилирование щавелевой кислоты приводит к образованию муравьиной кислоты:

$$HOOC–COOH \xrightarrow{200\,^\circ C} HCOOH + CO_2$$

Щавелевая кислота применяется в текстильной, кожевенной и пищевой промышленности.

Малоновая кислота

$HOOC–CH_2–COOH$

При обычных условиях – это твёрдое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. При одном углеродном атоме расположены две карбоксильные группы, что является причиной сравнительной термической неустойчивости этой кислоты: при нагревании малоновая кислота легко теряет CO_2 (декарбоксилирование), образуя уксусную кислоту:

$$HOOC–CH_2–COOH \xrightarrow{t} CH_3–COOH + CO_2\uparrow$$

Атомы водорода метиленовой группы CH_2, содержащие акцепторные заместители –COOH, являются «кислыми» и могут замещаться на металл.

Следующие представители гомологического ряда дикарбоновых кислот – *янтарная* и *глутаровая* (табл. 14) – при нагревании легко дегидратируются, образуя циклические ангидриды.

Адипиновая кислота $HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$ входит в состав чистящих средств для удаления ржавчины, для производства полиамидных волокон.

Двухоснóвные ароматические карбоновые кислоты

Ароматические кислоты с двумя карбоксильными группами существуют в виде трёх изомеров:

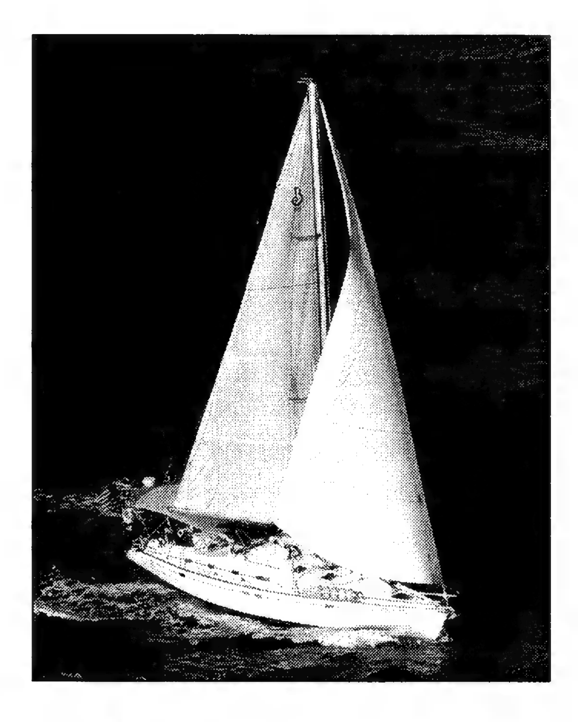


Рис. 51. Паруса из лавсана

COOH
COOH

фталевая кислота (*орто*-изомер)

COOH
COOH

изофталевая кислота (*мета*-изомер)

COOH
COOH

терефталевая кислота (*пара*-изомер)

Терефталевая кислота применяется в качестве сырья при производстве волокна *лавсан* (рис. 51) – продукта поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля (см. § 66).

Основные выводы

1. Раствор муравьиной кислоты, в отличие от других одноосновных карбоновых кислот, вступает в реакцию «серебряного зеркала», поскольку в её молекуле наряду с карбоксильной группой имеется и альдегидная.
2. Непредельные кислоты – акриловая и метакриловая – вступают во все реакции, характерные для кислот и алкенов.
3. Высшие предельные карбоновые кислоты используются в производстве мыла.
4. По сравнению с одноосновными дикарбоновые кислоты характеризуются более сильными кислотными свойствами, что объясняется электроноакцепторным действием второй группы –COOH.

Ключевые понятия. Формиаты • Ацетаты • Бензоаты • Оксалаты

Вопросы и задания

✧ **1.** Почему муравьиная кислота, в отличие от других карбоновых кислот, вступает в реакцию «серебряного зеркала»?

✧ **2.** Декарбоксилирование щавелевой кислоты используется в качестве лабораторного метода получения муравьиной кислоты. Какая двухосно́вная кислота может быть использована в подобной реакции для синтеза уксусной кислоты? Приведите соответствующее уравнение.

✧ **3.** Известно, что акриловая кислота получается гидролизом её нитрила (акрилонитрила). Метакриловая кислота может быть также получена гидролизом соответствующего нитрила, который синтезируется из ацетона и синильной кислоты. Запишите соответствующие уравнения химических реакций, о которых идёт речь в данной задаче.

❖ **4.** Исходя из структуры акриловой кислоты, запишите характерные для нее химические свойства.

❖ **5.** Предложите метод синтеза терефталевой кислоты, используя пропанол-1 и любые неорганические реагенты.

❖ **6.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочки превращений веществ:

а) карбид алюминия → этилформиат;

б) карбид кальция → метилацетат.

Напишите названия реакций и названия веществ, образующихся в ходе превращений. Укажите условия проведения реакций.

❖ **7.** В пяти склянках без этикеток находятся: карболовая кислота, муравьиная кислота, уксусный альдегид, глицерин и вода. Как химическим путём распознать, какое вещество находится в каждой из склянок? Напишите уравнения реакций, отобразите ход распознавания в виде таблицы, отметьте признаки протекающих реакций.

❖ **8.** В ходе декарбоксилирования 22 г предельной одноосно́вной карбоновой кислоты образовалось 11 г углеводорода. Выведите молекулярную формулу исходной кислоты. Составьте формулы изомеров и дайте им названия. Напишите уравнения реакции декарбоксилирования этих изомерных карбоновых кислот.

❖ **9.** Вычислите массу эфира, образовавшегося при взаимодействии 55,2 г этанола с 92 г 75%-го раствора муравьиной кислоты, если выход продукта реакции составляет 55% от теоретически возможного.

§47. Гидроксикислоты. Кетокислоты. Оптическая изомерия*

Гидроксикислоты

Органические соединения, в молекулах которых наряду с карбоксильной содержится гидроксильная группа, называются ***гидроксикислотами***.

Простейшая из них – *гликолевая*, или гидроксиуксусная, $HO-CH_2COOH$.

Следующий гомолог гидроксикислот уже может существовать в виде двух изомеров – α- и β-:

$$\overset{\beta}{CH_3}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\alpha}{CH}}-C\begin{matrix}{\nearrow}O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

α-гидроксипропионовая кислота (молочная кислота)

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{\beta}{CH_2}}-\overset{\alpha}{CH_2}-C\begin{matrix}{\nearrow}O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

β-гидроксипропионовая кислота

Наличие двух функциональных групп –OH и –COOH обеспечивает этим веществам *свойства спиртов и кислот*.

Особые свойства гидроксикислот. Одновременное присутствие двух различных функциональных групп за счёт взаимного влияния определяет и особые свойства гидроксикислот.

Обладая отрицательным индуктивным эффектом, гидроксильная группа усиливает кислотные свойства.

Молочная кислота $CH_3-CHOH-COOH$ обнаружена впервые в прокисшем молоке, придаёт ему кислый вкус, встречается в живых организмах. В отсутствии кислорода глюкоза превращается в молочную кислоту. Этот процесс называется *анаэробный гликолиз* (расщепление сахара без воздуха). Он происходит в нашем организме при значительных физических нагрузках, и образовавшаяся молочная кислота накапливается в мышцах.

Яблочная кислота – двухосно́вная кислота с одной гидроксильной группой:

$$HOOC-CH_2-CHOH-COOH$$

Она содержится в незрелых яблоках и других фруктах. Яблочная кислота – один из важных промежуточных продуктов в обмене веществ.

Винная кислота, обнаруженная в винограде, отличается от яблочной на одну гидроксильную группу:

$$HOOC-CHOH-CHOH-COOH$$

Лимонная кислота содержится в плодах цитрусовых – трёхосно́вная гидроксикислота:

$$HOOC-CH_2-\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}OH-CH_2-COOH$$

Лимонная кислота является важным промежуточным продуктом в обмене веществ организма человека, так как принимает непосредственное участие в системе реакций, обеспечивающих организм энергией.

Салициловая кислота среди ароматических гидроксикислот имеет важное значение. Салициловая, или *орто-гидроксибензойная*, кислота сочетает в себе свойства карбоновых кислот и фенола:

$$C_6H_4(OH){-}C{\lesssim}^{O}_{OH}$$

При взаимодействии с уксусным ангидридом образуется хорошо известное жаропонижающее и болеутоляющее средство – *ацетилсалициловая кислота* (аспирин):

$$C_6H_4(OCOCH_3){-}C{\lesssim}^{O}_{OH}$$

Кетокислоты

Кетокислоты – вещества, содержащие наряду с карбоксильной группой $-COOH$ и карбонильную группу $>C{=}O$. Примером важнейшей кетокислоты является *пировиноградная кислота*. Расщепление глюкозы в организме человека сопровождается образованием, наряду с другими продуктами, пировиноградной кислоты:

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C{\lesssim}^{O}_{OH}$$

пировиноградная
кислота

Пировиноградная кислота – одна из важнейших промежуточно образующихся карбоновых кислот в нашем организме. При физических нагрузках в мышцах молекулы сахаров интенсивно расщепляются с образованием пировиноградной кислоты. Пировиноградная кислота, присоединяя водород, образует молочную кислоту. В результате превращения глюкозы в молочную кислоту мышцы получают энергию. Превращение глюкозы в молочную кислоту – своеобразный «тупик». Далее молочная кислота ни во что не превращается, а только накапливается: чем её больше, тем сильнее наши мышцы ощущают усталость.

Оптическая изомерия

Оптическая активность. В 1815 г. французский физик Жан Батист Био обнаружил, что некоторые природные органические соединения в жидком состоянии или в растворах обладают способностью вращать плоскость поляризации света (рис. 52). Такие соединения являются ***оптически активными***. Оптическая активность вещества может быть определена при помощи специального прибора — *поляриметра*.

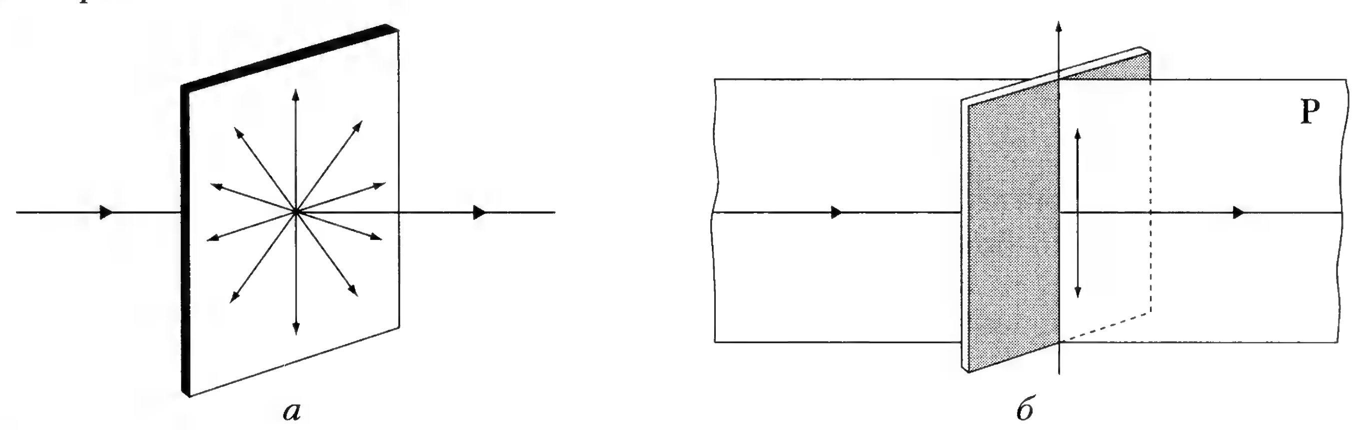
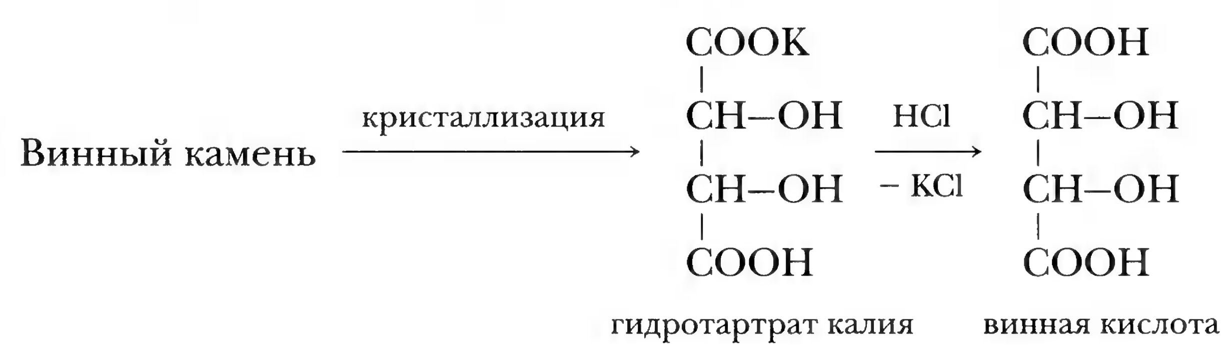


Рис. 52. Направления электромагнитных колебаний, перпендикулярных распространению световой волны: *а* — в естественном свете; *б* — в поляризованном свете

Одним из природных веществ, у которых была обнаружена оптическая активность, была винная кислота, получаемая из отходов винодельческой промышленности. Винная кислота ($C_4H_6O_6$) содержится в виноградном соке в виде кислой натриевой соли (гидротартрата натрия). По мере того как имеющийся в виноградном соке сахар сбраживается в спирт, растворимость этой соли понижается, и она выделяется в виде илистого осадка, называемого *винным камнем*. После очистки путём кристаллизации соль подкисляют и получают винную кислоту:



В процессе кристаллизации обнаруживается ещё одно вещество такого же состава, которое было названо *виноградной*, или *рацемической*, кислотой (от лат. *racemus* — «виноград»). Важное отличие винной и виноградной кислот состоит в том, что винная кислота и её соли вращают плоскость поляризации света вправо, а виноградная кислота оптически неактивна. Французский учёный Луи Пастер предположил, что существует связь между оптической активностью веществ в растворе и формой их кристаллов. В 1848 г. он впервые осуществил разделение оптически неактивного соединения на оптически активные компоненты — *антиподы*, которые относились друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению.

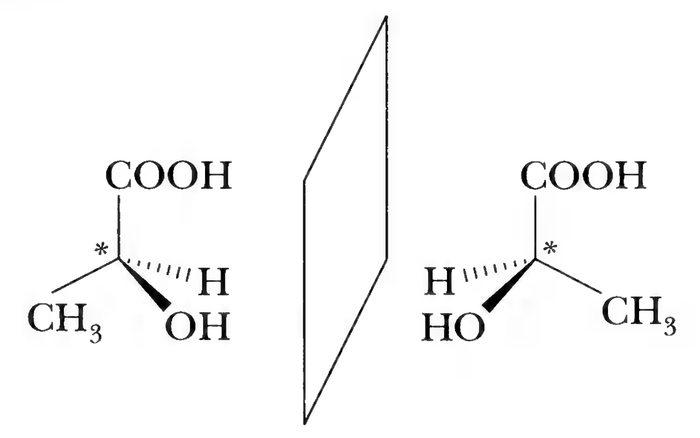
Энантиомеры. Атом углерода, связанный с четырьмя различными атомами или группами атомов, называют ***асимметрическим***.

В структурных формулах такой углеродный атом обычно помечают звёздочкой (*), как, например, в формуле молочной кислоты:

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ OH}}{\overset{*}{C}H}-C\begin{matrix}=O\\ -OH\end{matrix}$$

молочная кислота

Поскольку в молекуле молочной кислоты имеется один асимметрический атом углерода, возможно существование двух её пространственных изомеров, соотносящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение. Это можно представить следующим образом:



Соединения, содержащие асимметрический атом углерода, называются ***асимметрическими***, или ***хиральными*** (от греч. *cheir* – «рука»; слова «хирург», «хиромантия» имеют тот же корень). Молекулы этих веществ не имеют никаких элементов симметрии.

Хиральные объекты нельзя совместить друг с другом так, чтобы они полностью совпали. Так, например, нельзя совместить правую и левую руку (рис. 53) и по этой причине левая перчатка не подходит для правой руки и т. д.

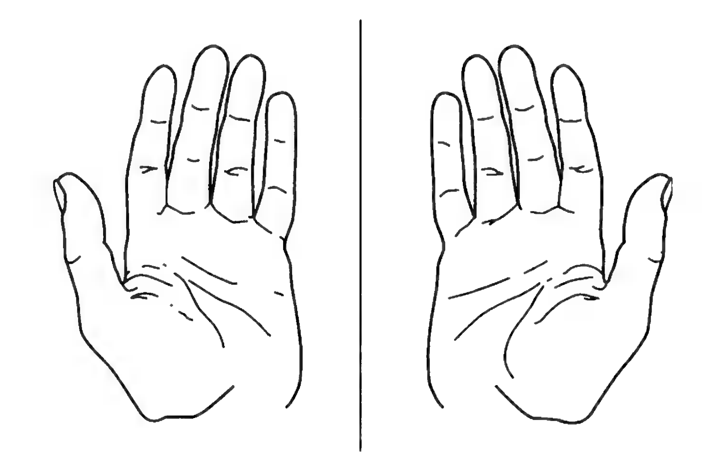


Рис. 53. Пример хиральных объектов

Изомеры, молекулы которых соотносятся друг с другом как предмет и его зеркальное отражение, называются *энантиомерами* или зеркальными изомерами.

Энантиомеры имеют одинаковое химическое строение, но отличаются расположением атомов в пространстве. Это один из случаев стереоизомерии (с другим примером стереоизомерии – геометрической, или *цис-транс-изомерией*, – вы уже знакомились в теме «Алкены»).

Энантиомеры имеют одинаковые свойства. У них совпадают температуры кипения и плавления, плотность и растворимость. Они отличаются по оптическим свойствам: вращают плоскость поляризованного света на один и тот же угол, но в противоположных направлениях. Соединения, вызывающие такое вращение, являются оптически активными. Вот почему их ещё называют ***оптическими изомерами***. Если плоскость поляризации отклоняется вправо (по часовой стрелке) от наблюдателя, то оптический изомер называют *правовращающим* и записывают со знаком (+), в противоположном случае мы имеем дело с левовращающим изомером – (–).

Эквимолярную смесь энантиомеров называют ***рацемической*** (рацематом). Этот термин произошёл от латинского названия виноградной кислоты (*racemus*), которая представляет собой смесь право- и левовращающих изомеров винной кислоты. Если в рацемической смеси содержится одинаковое количество обоих энантиомеров, такая смесь будет оптически неактивной (отклонения плоскости поляризованного света происходить не будет) и обозначается (±).

Живые организмы по-разному воспринимают энантиомеры. Ещё в 1857 г. Л. Пастер установил, что плесневой грибок *Penicillum glaucum* из рацемической смеси винных кислот потребляет только правовращающую винную кислоту, оставляя нетронутой левовращающую форму. Отсюда напрашивается вывод, что биологическая активность соединений зависит от расположения атомов в пространстве.

Проекционные формулы и условные обозначения энантиомеров. Условный способ обозначения пространственных конфигураций был впервые предложен немецким химиком Э. Фишером в 1891 г.

В качестве относительного стандарта был избран глицериновый альдегид.

В молекуле глицеринового альдегида имеется один асимметрический атом углерода, который в структурной формуле обозначен звёздочкой (*).

Правовращающему глицериновому альдегиду была произвольно приписана конфигурация (I), а левовращающему – (II).

Конфигурацию правовращающего глицеринового альдегида условились обозначать латинской буквой D, а противоположную конфигурацию – буквой L.

```
H   O              H   O
 \ //               \ //
  C                  C
  |*                 |*
H—C—OH           HO—C—H
  |                  |
  CH2OH              CH2OH
```

(I) D-глицериновый альдегид (II) L-глицериновый альдегид

Все соединения, для которых экспериментально установлено, что конфигурация асимметрического центра у них такая же, как и у D-глицеринового альдегида, принадлежат к D-ряду.

Диастереомеры. При наличии в молекуле нескольких асимметрических углеродных атомов число стереоизомеров увеличивается. Например, соединению структуры

```
 H   O
  \ //
   C
   |*
  HC—OH
   |*
  HC—OH
   |
   CH2OH
```

могут соответствовать следующие вещества:

```
    H   O             H   O              H   O              H   O
     \ //              \ //               \ //               \ //
      C                 C                  C                  C
      |*                |*                 |*                 |*
  H—C—OH            HO—C—H             HO—C—H             H—C—OH
      |*                |*                 |*                 |*
  H—C—OH            HO—C—H             H—C—OH             HO—C—H
      |                 |                  |                  |
      CH2OH             CH2OH              CH2OH              CH2OH
```

D-эритроза | *L*-эритроза | *D*-треоза | *L*-треоза

Число возможных стереоизомеров (N) можно определить как $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода.

Обратите внимание: *D*- и *L*-эритроза и *D*- и *L*-треоза соотносятся как предмет и его зеркальное изображение и поэтому являются *энантиомерами*.

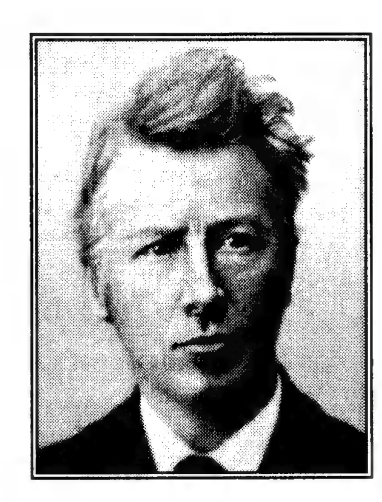
А вот пары других соединений: *D*-эритроза и *D*-треоза, *L*-эритроза и *L*-треоза, *D*-эритроза и *L*-треоза, *L*-эритроза и *D*-треоза – энантиомерами не являются; их молекулы не соотносятся как предмет и его зеркальное отображение. Такие изомеры называют *диастереомерами*.

***Диастереомеры* – стереоизомеры, молекулы которых не соотносятся друг с другом как предмет и его зеркальное отображение.**

Диастереомеры отличаются друг от друга по свойствам.

Якоб Хендрик Вант Гофф – выдающийся голландский химик, основатель стереохимии, автор учения о химическом равновесии и химической кинетике и осмотической теории растворов; вывел закон осмотического давления (закон Вант Гоффа); профессор Берлинского и Амстердамского университетов. При вступлении в должность профессора прочитал лекцию «Роль фантазии в науке»; действительный член Берлинской академии наук; опубликовал книги «Химия в пространстве» и «Очерки химической динамики».

Вант Гофф – первый нобелевский лауреат по химии (1901 г.). Нобелевскую премию получил за открытие законов химической динамики и осмотического давления.



Якоб Хендрик Вант Гофф (1852–1911)

Основные выводы

1. Оптическая активность органических веществ обусловлена наличием в их молекулах асимметрических атомов углерода.
2. Вещества, молекулы которых соотносятся как предмет и его зеркальное отражение, называются *энантиомерами*. Энантиомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но разные оптические: они вращают плоскость поляризованного света в разные стороны.
3. Стереоизомеры, которые не соотносятся между собой как предмет и его зеркальное отражение, называются *диастереомерами*. Диастереомеры отличаются по свойствам.
4. Энантиомеры и диастереомеры являются примерами пространственной изомерии.

Ключевые понятия. Оптическая активность • Асимметрический атом углерода • Хиральность • Энантиомеры • Оптическая изомерия • Рацемическая смесь (рацемат) • Диастереомеры

Вопросы и задания

◇ **1.** На примере 2-гидроксипропановой кислоты объясните явление оптической изомерии, используя понятия «энантиомеры» и «рацемическая смесь».

◇ **2.** Из данного перечня выберите вещества, для которых возможна оптическая изомерия. Составьте стереохимические формулы соответствующих энантиомеров: этанол, пропанол-2, бутанол-2, 2-хлорпропановая кислота, 3-хлорпропановая кислота, 2-фенилпропаналь.

❖ **3.** Что означают следующие термины: «оптическая активность», «хиральность», «асимметрический атом», «энантиомеры», «рацемическая смесь»?

◆ **4.** Составьте проекционные формулы стереоизомеров, отвечающих следующей формуле:

$H_3C{-}CH(OH){-}CH(Br){-}COOH$

◆ **5.** На примере гликолевой кислоты обсудите химические свойства гидроксикарбоновых кислот.

§ 48. Сложные эфиры

***Сложные эфиры* — функциональные производные карбоновых кислот, в молекулах которых гидроксильная группа —OH замещена на остаток спирта — алкоксил —OR.**

Общая формула сложных эфиров:

$$R{-}C{\lesssim}^{O}_{OR'}$$

Сложные эфиры – достаточно широко распространённые в природе вещества. Они входят в состав эфирных масел растений, придавая им цветочный или фруктовый аромат. Сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших спиртов называются восками. Пчелиный воск на 70 % состоит из сложных эфиров, главным образом пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ и миристинового спирта $C_{14}H_{29}OH$ (нормальное строение углеродной цепи). Воск в природе является строительным материалом сотов пчелиных ульев; растительные воскоподобные вещества образуют защитную плёнку на поверхности плодов и листьев.

Номенклатура сложных эфиров

В названии сложных эфиров указывается имя спирта и кислоты, которые участвовали в образовании данного сложного эфира, например: *этилацетат* (*этиловый эфир уксусной кислоты*) – сложный эфир, образованный этиловым спиртом и уксусной кислотой, а *метилбензоат* (*метиловый эфир бензойной кислоты*) соответственно – метиловым спиртом и бензойной кислотой. Приведём структурные формулы этих соединений:

$$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OC_2H_5}$$

этилацетат
(этиловый эфир
уксусной кислоты)

$$C_6H_5-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OCH_3}$$

метилбензоат
(метиловый эфир
бензойной кислоты)

Изомерия сложных эфиров

Для сложных эфиров характерна структурная изомерия.

1. Изомерия, обусловленная изомерией кислотных и спиртовых радикалов:

$$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O-CH_2-CH_2-CH_3}$$

пропилацетат
(пропиловый эфир
уксусной кислоты)

$$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O-CH(CH_3)-CH_3}$$

изопропилацетат
(изопропиловый эфир
бензойной кислоты)

2. Межклассовая изомерия: сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам $\mathbf{C_nH_{2n}O}$:

$$CH_3-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$$

пропановая кислота
(пропионовая кислота)

$$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OCH_3}$$

метилацетат
(метиловый эфир
уксусной кислоты)

Получение сложных эфиров

Сложные эфиры получают в результате реакции *этерификации* – взаимодействия карбоновых кислот со спиртами. Поскольку реакция обратима, её проводят в избытке одного из реагентов, либо равновесие смещается отгонкой образующегося эфира:

$$CH_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow OH}{}} + CH_3OH \xrightleftharpoons{H^+,\ t} CH_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow O-CH_3}{}} + H_2O$$

метилацетат

Взаимодействие функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, амидов, галогенангидридов) со спиртами:

$$(CH_3CO)_2O + CH_3OH \xrightarrow{H^+,\ t} CH_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow O-CH_3}{}} + CH_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow OH}{}}$$

уксусный ангидрид — метилацетат

$$C_6H_5-OH + CH_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow Cl}{}} \longrightarrow C_6H_5-O-C(=O)-CH_3 + HCl$$

фенол — ацетилхлорид — фенилацетат

Эта реакция лежит в основе получения *аспирина* (ацетилсалициловой кислоты): взаимодействие салициловой (2-гидроксибензойной) кислоты с уксусным ангидридом:

$$HOOC-C_6H_4-OH + (CH_3COO)_2O \xrightarrow{H^+,\ t} HOOC-C_6H_4-O-C(=O)-CH_3 + CH_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow OH}{}}$$

салициловая кислота — уксусный ангидрид — ацетилсалициловая кислота (аспирин)

Двухосно́вные кислоты и двухатомные спирты могут вступать в реакции *поликонденсации*. В качестве примера рассмотрим взаимодействие терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) кислоты с этиленгликолем. Сложный эфир, полученный из одной молекулы кислоты и одной молекулы спирта, содержит как гидроксильную, так и карбоксильную группу, следовательно, он может вступать в дальнейшие реакции. В результате реакции получается полимерный продукт – *полиэтилентерефталат*, который относится к группе сложных *полиэфиров*:

$$HOOC-C_6H_4-COOH + HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{}$$

терефталиевая кислота этиленгликоль

$$\xrightarrow[-H_2O]{} HOOC-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-O- \right)_n$$

полиэтилентерефталат

Физические свойства сложных эфиров

Сложные эфиры представляют собой в основном летучие бесцветные жидкости, нерастворимые в воде и обладающие сравнительно невысокими температурами кипения. Два последних свойства обусловлены отсутствием у сложных эфиров межмолекулярных водородных связей, в отличие от спиртов и кислот, из которых они образованы. Сложные эфиры легко смешиваются с неполярными органическими растворителями. Сложные эфиры низших карбоновых кислот и низших спиртов имеют ароматные фруктовые запахи, например:

метиловый эфир масляной кислоты – аромат яблок;
этиловый эфир масляной кислоты – аромат ананасов;
пентиловый эфир муравьиной кислоты – аромат вишни;
изопентиловый эфир муравьиной кислоты – аромат слив;
изопентиловый эфир уксусной кислоты – аромат груш;
пентиловый эфир уксусной кислоты – аромат бананов.

Химические свойства сложных эфиров

Гидролиз. Расщепление сложных эфиров под действием воды называется ***гидролизом*** или ***омылением***. Реакция *кислотного* гидролиза сложных эфиров обратима:

$$CH_3-C{\lt}^{O}_{O-CH_3} + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3-C{\lt}^{O}_{OH} + CH_3OH$$

Реакция *щелочного* гидролиза необратима и протекает с образованием соли карбоновой кислоты и спирта:

$$CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$$

метилацетат ацетат натрия метанол

Восстановление. Сложные эфиры могут быть восстановлены до соответствующих первичных спиртов с использованием алюмогидрида лития или натрия в изопропиловом спирте:

$$C_6H_5{-}COOCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH_2OH + CH_3OH$$

метилбензоат бензиловый спирт метанол

Переэтерификация. Реакция переэтерификации заключается во взаимодействии сложного эфира со спиртом. В реакции происходит обмен спиртовыми радикалами с образованием новых сложного эфира и спирта:

$$C_6H_5COOCH_3 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3OH$$

метилбензоат этанол этилбензоат метанол

Сложные эфиры в природе, быту и промышленности

Сложные эфиры нашли применение в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве отдушек и усилителей запаха.

Сложные эфиры (главным образом уксусной кислоты) являются прекрасными растворителями органических веществ и полимеров.

В первой половине XX в. практическое использование нашли полимеры метилового эфира метакриловой кислоты. В Германии был запатентован промышленный способ производства нового материала под названием плексиглас (см. с. 262). Этот материал стоек, прозрачен, хорошо окрашивается и проявляет устойчивость к ультрафиолетовому облучению. Из него изготовляют органическое стекло, которое легче обычного стекла и к тому же не бьётся. Акриловая кислота была впервые синтезирована в 1843 г., а позднее нашли применение и её эфиры, способные полимеризоваться.

Из винилацетата – сложного эфира уксусной кислоты и непредельного винилового спирта – в результате процесса полимеризации был получен *поливинилацетат*.

Сложные эфиры двухоснóвных кислот используются в качестве пластификаторов, т. е. добавок, придающих полимерным материалам пластичность, морозостойкость. Пластификаторы применяют в производстве пластмасс, резины, искусственной кожи, лакокрасочных материалов.

Основные выводы

1. Сложные эфиры – продукты взаимодействия спиртов и карбоновых кислот (реакции этерификации).

2. Расщепление сложных эфиров под действием воды называется *гидролизом* или *омылением*. Реакция *кислотного* гидролиза сложных эфиров обратима, щелочного – нет.
3. Сложные эфиры являются прекрасными растворителями органических веществ и полимеров; используются в пищевой и парфюмерной промышленности, при производстве органического стекла.

Ключевые понятия. Сложные эфиры • Этерификация • Переэтерификация • Поликонденсация • Гидролиз сложных эфиров

Вопросы и задания

◇ **1.** Два изомерных органических вещества имеют состав C_2H_4O. Одно из них реагирует с раствором карбоната натрия с выделением углекислого газа, другое не реагирует с этим реагентом, но при нагревании с гидроксидом натрия образует спирт и соль. Что это за вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.

◇ **2.** Уксусноэтиловый эфир и масляная кислота являются межклассовыми изомерами, следовательно, имеют одинаковую относительную молекулярную массу. У какого из веществ температура кипения больше? С чем это связано?

◇ **3.** Напишите формулы нескольких изомеров состава: а) $C_4H_8O_2$; б) $C_4H_{10}O$. Дайте им названия. Укажите классы, к которым они относятся. Существуют ли водородные связи между молекулами предложенных вами изомеров? Чем отличаются свойства соединений, способных образовывать водородные связи, от свойств других изомеров?

◇ **4.** Винтергриновое масло, используемое для согревающих растираний с целью снятия мышечных и ревматических болей, представляет собой метиловый эфир 2-гидроксибензойной кислоты (метилсалицилат). Напишите его структурную формулу и уравнения химических реакций, характеризующих свойства этого эфира.

❖ **5.** С помощью каких химических реакций можно различить следующие соединения: метилформиат и этилацетат; масляную кислоту и этилацетат?

◆ **6.** Диметиловый эфир фталевой кислоты является *репеллентом*, т. е. обладает способностью отпугивать комаров, оводов, мух. Предложите схему его получения, используя в качестве исходного органического соединения ацетилен и любые неорганические реагенты.

◆ **7.** Органические соединения А и Б имеют общую формулу $C_4H_8O_2$. При щелочном гидролизе соединения А получаются два органических вещества В и Г. При сплавлении В со щёлочью образуется метан. Вещество Г реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. Вещество Б вступает в реакцию «серебряного зеркала» с получением соединения Д, которое может образовывать сложные эфиры как с кислотами, так и со спиртами. Установите структурные формулы органических соединений А–Д и напишите уравнения химических реакций.

◆ **8.** Для полного гидролиза 3,52 г сложного эфира одноосно́вной карбоновой кислоты и одноатомного спирта потребовалось 0,040 моль гидроксида натрия. Определите молекулярную формулу сложного эфира и предложите структурные формулы возможных изомеров.

◆ **9.** При нагревании 14,8 г бесцветной жидкости с избытком концентрированной серной кислоты получили 8,96 л газа, имеющего плотность по водороду 14. При пропускании этого газа в раствор брома в четырёххлористом углероде объём газа уменьшился ровно в 2 раза, а плотность не изменилась. Какое вещество нагревали с серной кислотой?

§ 49. Жиры: строение, свойства, применение и значение в природе

Установление состава жиров

Люди начали использовать жиры в повседневной жизни гораздо раньше, чем задумались об их химическом строении. Животные и растительные жиры являются одним из основных компонентов пищи, кроме того, их используют в качестве смазки, косметических средств, топлива для освещения улиц и жилищ.

В 1779 г. шведский химик К. Шееле, нагревая оливковое масло с кислотой, получил вязкую желтоватую жидкость, сладкую на вкус. Новое вещество было названо *глицерином*. Позднее выяснилось, что глицерин входит в состав всех жиров. Долгое время считали, что жиры являются кислотами, так как со щелочами они образуют соли кислот — *мыла*.

Французскому химику Мишелю Шеврелю первому удалось установить, что жиры есть не что иное, как сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина. Таким образом, начало систематических исследований жиров связано с именем этого французского химика.

В 1811 г. М. Шеврель показал, что при гидролизе жиров, как животного, так и растительного происхождения, образуется *глицерин* и *карбоновые кислоты*.

Так были открыты восемь неизвестных ранее карбоновых кислот: *стеариновая*, *олеиновая*, *масляная*, *капроновая* и др. Приведём уравнение кислотного *гидролиза* жира:

$$\begin{matrix} CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{matrix} \xrightleftharpoons{3H_2O,\ H^+,\ t} \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 3C_{17}H_{35}COOH$$

глицерин　　стеариновая кислота

Если Шеврель первым осуществил разложение природных жиров, то другому французскому химику – **Марселену Бертло** (1827–1907) впервые удалось их синтезировать из глицерина и высокомолекулярных карбоновых кислот. Париж удостоил М. Бертло звания аптекаря первого класса за работу «О соединении глицерина с кислотами и синтезе оснований животных жиров» (1854 г.). Слушая в 1853 г. лекции знаменитого Шевреля по разложению природных жиров, Бертло задумал выполнить обратное, синтезировать жир: «...Взвешенные количества жирной кислоты и глицерина я запаял в толстостенной стеклянной трубке и нагревал. При взаимодействии реагентов образуются жир и вода...» Физико-химические характеристики полученного тристеарида глицерина Бертло сопоставил с данными Шевреля. Это была сенсация. Газетные заголовки ликующе возвещали миру: «Природа побеждена! Синтезирован жир в пробирке!»

В начале XIX в. гидролизом жиров были выделены многие кислоты с чётным числом углеродных атомов от 6 до 18. Так, обнаруженная в лавровом масле карбоновая кислота, содержащая 12 углеродных атомов, была названа *лауриновой* (на первых порах её называли лавровой), а выделенная из масла арахиса кислота, включающая 20 атомов углерода, стала называться *арахисовой*. В коровьем масле содержится *масляная* кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$.

В конце 80-х гг. XX в. из рыбьего жира были выделены непредельные кислоты, оказывающие благотворное влияние на деятельность сердечно-сосудистой системы:

олеиновая кислота

линолевая кислота

Синтез жиров из глицерина и высокомолекулярных карбоновых кислот отвечает следующему уравнению:

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3C_{17}H_{35}COOH \underset{}{\overset{H^+,\, t}{\rightleftarrows}} \begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{array} + 3H_2O$$

Строение и свойства жиров

К середине XIX в. были установлены состав и строение молекул жиров.

> ***Жиры*** **— сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот.**

Карбоновые кислоты, входящие в состав жиров, называют *жирными*. Они содержат в молекуле от 10 атомов углерода и более, хотя в составе жиров встречаются и более простые кислоты (*масляная*, *капроновая*).

Молекулы жиров содержат остатки как предельных, так и непредельных кислот, имеющих чётное число углеродных атомов и неразветвлённый углеродный скелет. Чаще других в составе жиров обнаруживаются следующие кислоты:

C_3H_7COOH — масляная кислота;
$C_{15}H_{31}COOH$ — пальмитиновая кислота;
$C_{17}H_{35}COOH$ — стеариновая кислота;
$C_{17}H_{33}COOH$ — олеиновая кислота;
$C_{17}H_{31}COOH$ — линолевая кислота;
$C_{17}H_{29}COOH$ — линоленовая кислота.

Название *пальмитиновой* кислоты указывает на первоисточник её получения — *пальмовое масло*, получаемое из ядер кокосового ореха. В пальмовом масле содержится до 35–40 % пальмитиновой кислоты.

Из *стеариновой* кислоты (от греч. *stear* — «жир», «сало») М. Шеврель предложил изготавливать стеариновые свечи, поскольку используемые до этого сальные свечи сильно чадили. До XIX в. для освещения улиц и домов использовали китовый жир или сало. Это привело к массовому истреблению редких животных. Стеариновые же свечи давали яркое пламя, не образовывали копоти и не загрязняли воздух. В 1825 г. М. Шеврелю и Ж. Гей-Люссаку был выдан патент на производство стеариновых свечей. В скором времени *стеарин* — смесь высших предельных карбоновых кислот — стали получать не из жира, а каталитическим окислением парафина.

Природные жиры, как правило, являются смешанными сложными эфирами, т. е. их молекулы образованы различными кислотами.

Сложные эфиры глицерина называют *глицеридами*. Таким образом, жиры — смесь глицеридов различных карбоновых кислот. Пальмитиновая и стеариновая кислоты (*предельные*) входят в состав твёрдых жиров, а олеиновая, линолевая, линоленовая (*непредельные*) — в состав жидких жиров. Они являются незаменимыми жирными кислотами, способствующими предотвращению атеросклероза. Олеиновая кислота входит в состав важнейшего компонента клеточных мембран — фосфолипида лецитина. Приведём фрагмент его формулы:

$$
\begin{array}{l}
CH_2-O-CO-R \\
| \\
CH-O-CO-R' \\
| \\
CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3
\end{array}
$$

Олеиновая кислота — компонент всех природных жиров и масел.

Основная составляющая оливкового масла – триолеат глицерина. В состав льняного масла входит непредельная линоленовая кислота, молекула которой имеет три двойные связи. Это и является причиной того, что масла (жидкие жиры) легко подвержены окислению («высыхающие масла»).

Физические свойства жиров. Жиры нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях – бензоле, четырёххлористом углероде, *н*-гексане. Жиры и масла можно нагревать до более высоких температур, чем воду. Они начинают пригорать лишь при температурах 200–300 °С.

Химические свойства жиров. При расщеплении и окислении жиров в организме выделяется значительное количество энергии, необходимой для протекания жизненно важных эндотермических процессов, поддержания постоянной температуры тела. Хорошо известно, что жир выполняет в живом организме роль резервного топлива и теплоизолирующей оболочки.

Остатки непредельных кислот в жирах сохраняют свойства алкенов. В первую очередь это обесцвечивание растворов бромной воды и перманганата калия.

Бромирование жиров. Так, для триолеата (сложного эфира глицерина и непредельной олеиновой кислоты) реакция обесцвечивания бромной воды записывается следующим уравнением:

$$
\begin{array}{l}
CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\
| \\
CH-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\
| \\
CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3
\end{array}
\xrightarrow{3Br_2}
$$

$$
\xrightarrow{3Br_2}
\begin{array}{l}
CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7-CH_3 \\
| \\
CH-O-CO-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7-CH_3 \\
| \\
CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7-CH_3
\end{array}
$$

Гидрирование жиров. Сливочное масло также содержит некоторое количество остатков непредельных кислот. Одним из показателей качества жиров и масел является так называемое *иодное число* – масса иода в граммах, присоединяющегося к 100 г жира. Качественной реакцией с бромной водой можно отличить натуральное сливочное масло от маргарина.

Что же представляет собой *маргарин*?

Твёрдые жиры животного происхождения более ценны и дорогостоящи, чем жидкие растительные масла. Гидрированием двойных C=C связей в остатках непредельных кислот растительные масла превращают в аналог твёрдых жиров – *саломас*. Саломас идёт на изготовление маргарина и других продуктов питания.

Гидролиз жиров. Одним из важнейших свойств жиров, как и других сложных эфиров, является ***реакция гидролиза***. В незначительной степени гидролиз протекает и при хранении жира под действием влаги, света и тепла. Жир «прогоркает» – приобретает неприятный вкус и запах, обусловленный образующимися кислотами.

Многим известен характерный запах прогорклого сливочного масла – запах «высвободившейся» масляной кислоты.

Как и в случае любых других сложных эфиров, ускорить процесс гидролиза и сделать реакцию необратимой можно с помощью раствора щелочи. При нагревании тристеарата с водным раствором гидроксида натрия образуются глицерин и стеарат натрия:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{array} \xrightarrow{3NaOH,\ t} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3C_{17}H_{35}COONa$$

Такой процесс принято называть ***омылением жира***. Почему? Дело в том, что натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот являются *мылами*.

Мыловарение – один из самых древних химических процессов, стоящих на службе человека.

Мыла – это соли, образованные слабой карбоновой кислотой и сильным основанием. Они подвергаются гидролизу по аниону ($R-COO^-$). Например, гидролиз стеарата натрия (твёрдого мыла) выглядит следующим образом:

$$C_{17}H_{35}-COONa + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{стеариновая кислота}}{C_{17}H_{35}-COOH\downarrow} + NaOH$$

Соли высших карбоновых кислот вступают в реакции ионного обмена. Реакция идёт до конца, поскольку образуется нерастворимая в воде слабая кислота:

$$C_{17}H_{35}-COONa + HCl \rightarrow C_{17}H_{35}-COOH\downarrow + NaCl$$

Каков же механизм очищающего действия мыла?

Молекула соли высшей карбоновой кислоты имеет ионную часть $-COO^-Na^+$ и неполярный углеводородный радикал, содержащий 12–18 углеродных атомов. Полярная часть молекулы растворима в воде *(гидрофильна)*, а неполярная – в жирах и других малополярных веществах *(гидрофобна)*. В обычных условиях частицы жи-

ра или масла слипаются между собой, образуя в водной среде отдельную фазу. В присутствии мыла картина резко меняется. При растворении мыла в воде соли диссоциируют. Неполярные концы молекулы мыла растворяются в каплях масла, полярные карбоксилат-анионы остаются в водном растворе. На рисунке 54 карбоксилат-анионы обозначены в виде кружков с палочками, где кружок обозначает полярную «голову» – ионизированную карбоксильную группу, а палочка – неполярный «хвост».

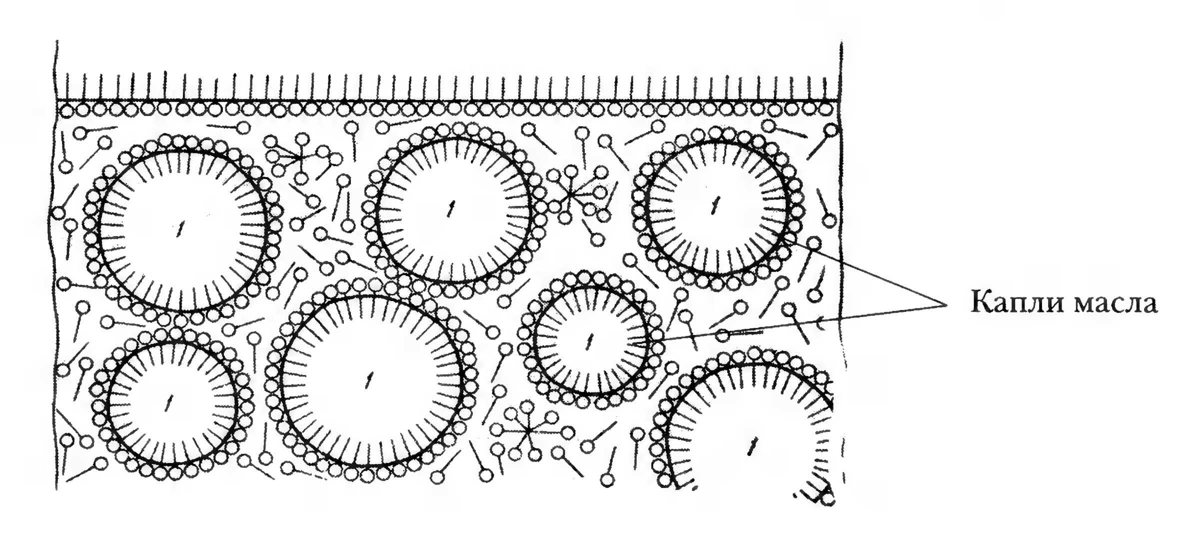
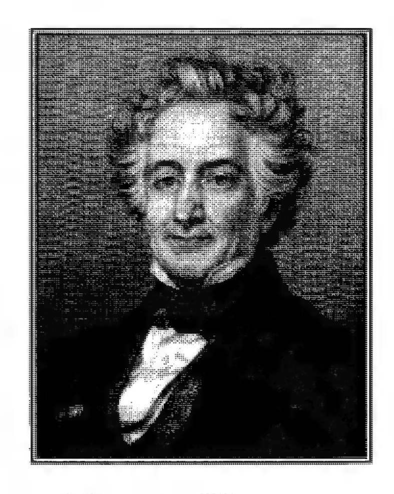


Рис. 54. Схема строения эмульсии масла в мыльном растворе

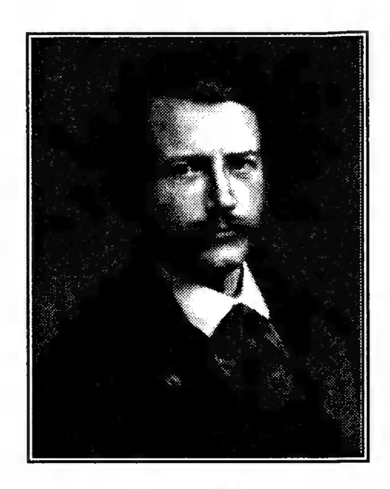
Подобный принцип действия и у ***синтетических моющих средств*** (СМС), в качестве которых используют натриевые соли сульфокислот $RSO_3^-Na^+$. Но при этом есть и некоторые особенности. Натриевые соли сульфокислот – сильные электролиты, поэтому они не подвергаются гидролизу, а их растворы имеют нейтральную реакцию. Синтетические моющие средства сохраняют свое действие даже в жёсткой воде, что объясняется хорошей растворимостью их кальциевых и магниевых солей.

Важным преимуществом синтетических моющих средств является и то обстоятельство, что они разлагаются биологическим путём, не вызывая загрязнение окружающей среды.

Мишель Шеврель – французский химик, научная деятельность которого была известна далеко за пределами Франции. В результате своих экспериментов по омылению жиров Шеврель доказал, что жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Разработанный Шеврелем метод получения индивидуальных жирных кислот (стеариновой, олеиновой, капроновой, каприновой, валериановой, масляной и др.) нашёл важное практическое применение в производстве высококачественных свечей.



Мишель Шеврель
(1786–1889)


Пьер Эжен Марселен Бертло (1827–1907)

Пьер Эжен Марселен Бертло – французский химик, профессор химии Высшей фармацевтической школы в Париже и Коллеж де Франс, член Парижской АН (1873 г.), член-корреспондент Петербургской АН; министр просвещения и иностранных дел, один из основоположников термохимии.

Взаимодействием глицерина и жирных кислот М. Бертло получил аналоги природных жиров; осуществил синтезы многих органических соединений: метана, ацетилена, бензола, муравьиной кислоты и др.; впервые получил этиловый спирт гидратацией этилена в присутствии серной кислоты.

Основные выводы

1. Жиры представляют собой сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот.
2. Молекулы жиров содержат остатки как предельных, так и непредельных кислот, имеющих чётное число углеродных атомов и неразветвлённый углеродный скелет.
3. Предельные пальмитиновая и стеариновая кислоты входят в состав твёрдых жиров, а непредельные кислоты – олеиновая, линолевая, линоленовая – являются составляющими жидких жиров.
4. При щелочном гидролизе жиров образуются мыла – натриевые (твёрдые) и калиевые (жидкие) соли карбоновых кислот.

Ключевые понятия. Жиры • Триглицериды • Гидролиз жиров • Омыление жиров • Мыла • Иодное число • Синтетические моющие средства

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите структурные формулы следующих веществ: а) трипальмитат; б) триолеат; в) диолеостеарат; г) пальмитат натрия; д) стеарат магния.

◇ **2.** Как можно объяснить физические свойства жиров, исходя из их строения?

◇ **3.** Объясните значения следующих терминов: «*триглицериды*», «*омыление*».

◇ **4.** В чём заключается принцип действия моющих средств?

◇ **5.** Что представляют собой синтетические моющие средства по химическому составу? Какими достоинствами и ограничениями они обладают?

❖ **6.** Какими свойствами должен обладать продукт этерификации глицерина и линолевой кислоты? Запишите уравнение реакции.

❖ **7.** Составьте структурную формулу тристеарата и напишите уравнение реакции его омыления. Каково промышленное значение этой реакции?

◆ **8.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ: неорганические вещества → жир → трибутират. Укажите условия данных реакций, дайте названия образующимся веществам.

Глава 9

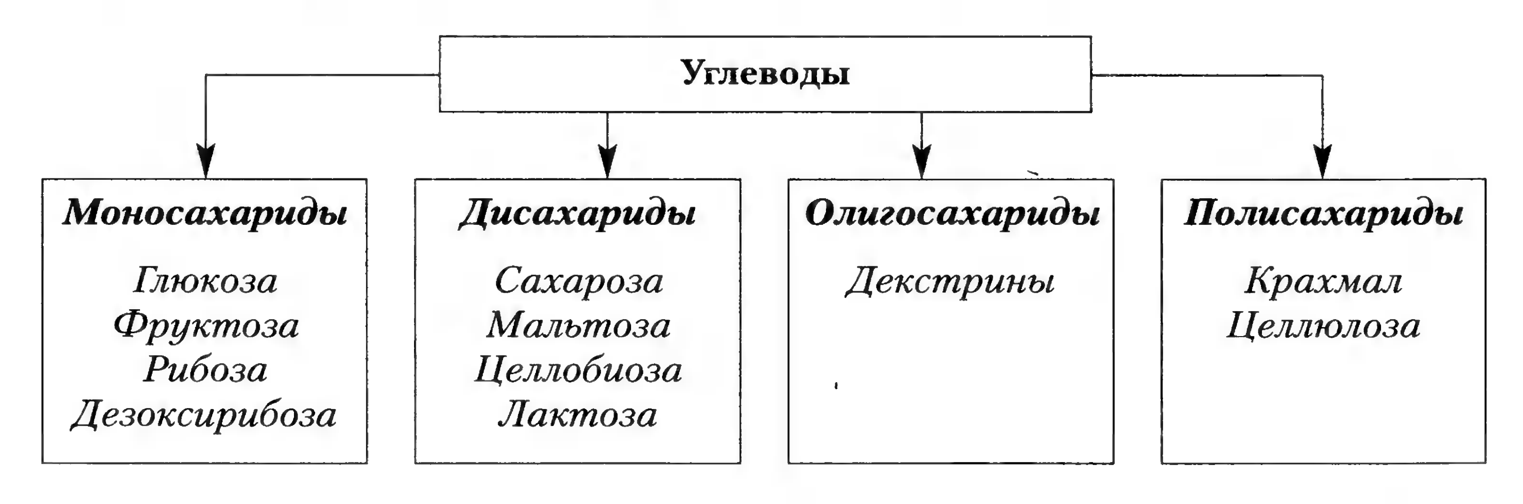
Углеводы

Углеводы – важный класс полифункциональных органических соединений природного происхождения, объединяющий низко- и высокомолекулярные вещества. К ним относятся *сахара, крахмал, целлюлоза*, некоторые антибиотики. Термин «*углеводы*» ввёл в химическую науку в 1844 г. профессор Тартуского университета К.Э. Шмидт (1822–1894), рассматривая их как *гидраты углерода* $C_m(H_2O)_n$ – соединения углерода с водой.

Углеводы широко распространены в природе, играют огромную роль в жизни человека, животных, растений, наряду с жирами и белками являются одними из основных продуктов питания. В живых организмах углеводы выполняют роль «топлива», при окислении которого выделяется энергия, необходимая для осуществления жизненно важных функций.

§ 50. Классификация углеводов. Структура глюкозы

Углеводы можно подразделить на *моно-*, *ди-*, *олиго-* (от греч. oligos – «немного»; включают от 3 до 10 остатков моносахаридов) и *полисахариды*. Классификация углеводов отражает приведённая схема.



Ди-, олиго- и полисахариды подвергаются гидролизу до *моносахаридов*. ***Моносахариды*** гидролизу не подвергаются. Типичные моносахариды – глюкоза, фруктоза. Наиболее распространёнными ***дисахаридами*** являются сахароза (тростниковый и свекловичный сахар), мальтоза, целлобиоза, лактоза (молочный сахар). К полисахаридам относятся крахмал и целлюлоза.

Моносахариды в зависимости от характера функциональной группы (альдегидной или кетонной) делятся на *альдозы* и *кетозы*. По числу атомов

углеродной цепи в молекуле моносахарида они подразделяются на *триозы*, *тетрозы*, *пентозы*, *гексозы*, *гептозы* и т. д. В природе чаще всего встречаются *пентозы* и *гексозы*. Так, глюкоза и фруктоза относятся к гексозам ($C_6H_{12}O_6$).

Расшифровка структуры глюкозы

Молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

А какова же структура этого соединения? Представим основные результаты экспериментальных наблюдений при проведении серии опытов с глюкозой в виде следующей схемы:

$C_6H_{12}O_6$ глюкоза

$\xrightarrow[-2Ag\downarrow]{[Ag(NH_3)_2]OH,\ t}$; $\xrightarrow[-Cu_2O\downarrow]{Cu(OH)_2OH,\ t}$ — $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ альдегидная группа

$\xrightarrow{Cu(OH)_2}$ nOH ; $\xrightarrow{(CH_3CO)_2]O}$ 5OH — гидроксильные группы

$\xrightarrow{+\ HI\ (изб.)}$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_3$ *н*-гексан

Из этой схемы видно, что присутствие альдегидной группы было установлено нагреванием раствора глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра (*реактивом Толленса*) или с гидроксидом меди (II). В первом случае на стенках пробирки, в которой проводится эксперимент, появляется налёт металлического серебра, во втором — наблюдается образование кирпично-красного осадка оксида меди (I). Напомним, что это качественные реакции, доказывающие наличие альдегидной группы.

Реакция «серебряного зеркала». В чистую (!) круглодонную колбу на 50 мл наливаем 10 мл раствора нитрата серебра, добавляем раствор аммиака по каплям. Сначала выпадает осадок оксида серебра Ag_2O, который затем растворяется. Далее добавляем 10 мл 10 %-го раствора глюкозы и нагреваем колбу на водяной бане. Через несколько минут образуется ровный блестящий слой серебра на стенках колбы.

Реакция с гидроксидом меди. В демонстрационную пробирку наливаем 2 мл раствора сульфата меди (II) и добавляем 3–4 мл гидроксида натрия. К полученному осадку добавляем 1 мл раствора глюкозы. Пробирку нагреваем над пламенем спиртовки. Образуется жёлтый, а затем красный осадок. Чтобы образование красного осадка было отчётливым, следует пользоваться разбавленными растворами гидроксида натрия и сульфата меди (II).

Принадлежность глюкозы к многоатомным спиртам была доказана также с помощью качественной реакции на глицерин (см. лабораторный опыт) – добавлением гидроксида меди (II), но в других условиях – без нагревания. Характерный ярко-синий цвет образовавшегося комплексного соединения указывает на присутствие в молекуле глюкозы нескольких гидроксильных групп.

Наличие именно пяти гидроксильных групп впервые было установлено профессором Московского высшего технологического училища А.А. Колли. Для превращения всех гидроксильных групп в сложноэфирные понадобилось затратить на 1 моль глюкозы 5 моль уксусного ангидрида.

Все группы –OH в молекуле глюкозы находятся у разных атомов углерода: одновременное их присутствие у одного и того же углеродного атома привело бы к неустойчивой структуре и самопроизвольной дегидратации.

Неразветвлённый характер углеродной цепи молекулы глюкозы был доказан её восстановлением избытком иодоводорода до соответствующего алкана (*восстановление по Бертло*). В результате такого превращения образуется *н*-гексан.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что **глюкоза – пятиатомный альдегидоспирт**. Структурная формула глюкозы выглядит так:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CHO & \\
 & | & \\
H- & C & -OH \\
 & | & \\
HO- & C & -H \\
 & | & \\
H- & C & -OH \\
 & | & \\
H- & C & -OH \\
 & | & \\
 & CH_2OH &
\end{array}
\quad \text{или} \quad
\begin{array}{ccc}
 & CHO & \\
HO & + & H \\
H & + & OH \\
HO & + & H \\
HO & + & H \\
 & CH_2OH &
\end{array}
$$

D-глюкоза *L*-глюкоза

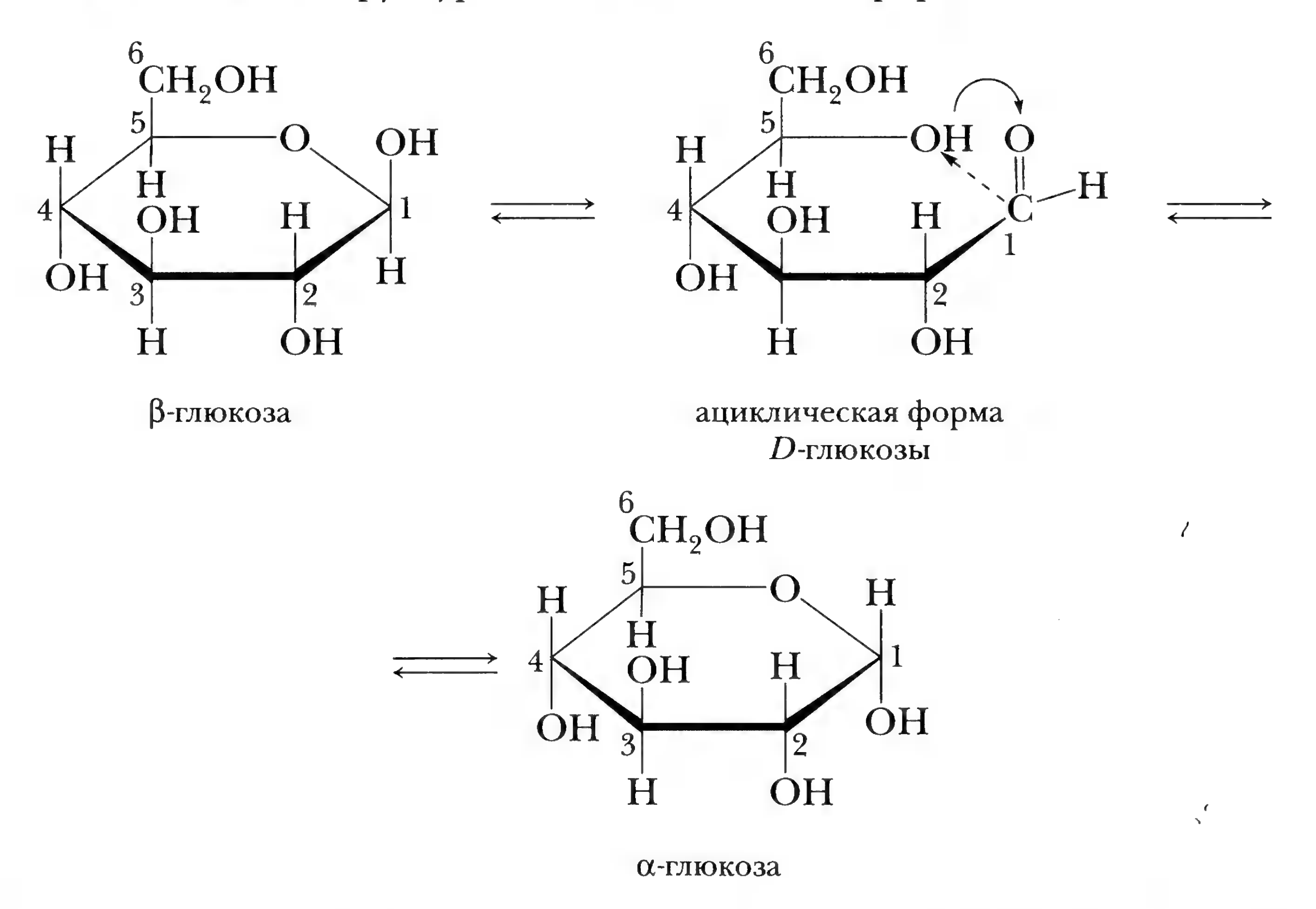
Изображаемые подобным образом структурные формулы получили название *проекционных формул Фишера*.

Циклическая и открытая формы глюкозы

Структурная формула глюкозы установлена, наличие альдегидной группы в её молекуле надёжно доказано. При этом оставалось неясным, почему в некоторые реакции, характерные для альдегидной группы, глюкоза не вступает, например не взаимодействует с гидросульфитом натрия $NaHSO_3$, как альдегиды:

$$R-\overset{\delta^+}{C}\begin{smallmatrix}\overset{\delta^-}{O}\\ H\end{smallmatrix} + NaHSO_3 \longrightarrow R-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}H-SO_3Na\downarrow$$

Оказывается, поведение карбонильной группы в моносахаридах несколько сложнее, чем в альдегидах и кетонах. Благодаря свободному вращению относительно одинарных C—C-связей, в водном растворе альдегидная группа молекулы глюкозы оказывается сближена с гидроксильной группой при *пятом* углеродном атоме, в результате чего происходит внутримолекулярное присоединение группы —OH по карбонильной группе $>C=O$ с образованием циклической структуры (*полуацетальная* форма):



β-глюкоза

ациклическая форма *D*-глюкозы

α-глюкоза

В процессе формирования цикла первый углеродный атом поворачивается, и над плоскостью цикла может оказаться либо атом водорода (α-форма), либо новая группа —OH (β-форма).

Продукты взаимодействия алифатических альдегидов со спиртами — *полуацетали* — неустойчивы, и равновесие смещено в сторону обратной реакции:

$$R{-}\overset{\delta^+}{C}\!\begin{smallmatrix}{=}\overset{\delta^-}{O}\\ {-}H\end{smallmatrix} + R'{-}OH \xrightleftharpoons{H^+} R{-}\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}H{-}OR'$$

полуацеталь

Полуацеталь глюкозы стабилизирован циклической структурой.

Образующиеся циклические формы глюкозы, находящиеся в водном растворе в равновесии друг с другом через открытую форму, называют α- и β-***глюкопиранозами*** соответственно, поскольку шестичленный кислородсодержащий гетероцикл называется *пиран*:

O

пиран

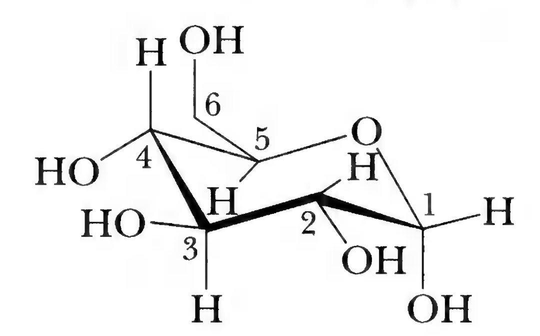
Суммарное содержание циклических форм глюкозы составляет 99,9 %, а открытой формы – всего лишь 0,1 %. А ведь только в молекуле открытоцепной формы глюкозы имеется альдегидная группа.

Содержание молекул в β-форме обычно больше, чем в α-форме, 64 и 36 % соответственно.

Вот почему не все реакции, характерные для альдегидной группы, идут для глюкозы, а лишь самые «чувствительные»: реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с гидроксидом меди (II) (качественные реакции на альдегидную группу).

Циклическая и открытая формы глюкозы являются *таутомерами* (таутомеры – структурные изомеры, находящиеся в динамическом равновесии относительно друг друга).

В кристаллах все моносахариды существуют только в циклических структурах. Их шестичленные циклы находятся в форме «кресла»:



В получившейся циклической структуре при атоме C_1 образуется новая гидроксильная группа, называемая *полуацетальным* или ***гликозидным гидроксилом***. Его реакционная способность по сравнению с другими группами –OH в молекуле циклической глюкозы существенно выше.

Для углеводов характерна как структурная (межклассовая и таутомерия), так и пространственная (геометрическая – α-β-глюкопиранозы, оптическая и конформационная) изомерия.

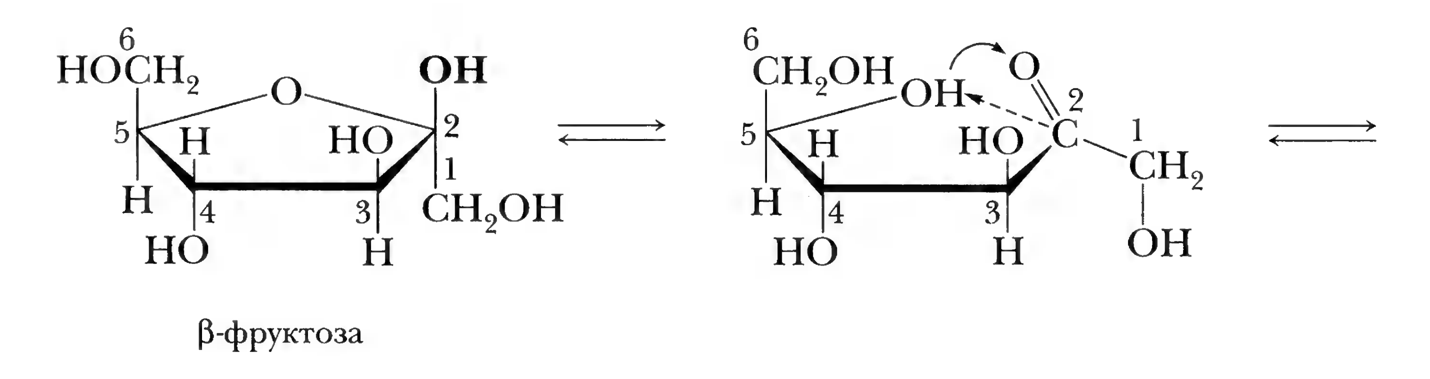
Фруктоза

Молекулярная формула структурного изомера глюкозы – *фруктозы* – $C_6H_{12}O_6$. В молекуле фруктозы у второго углеродного атома содержится карбонильная группа. Фруктоза – пятиатомный кетоспирт:

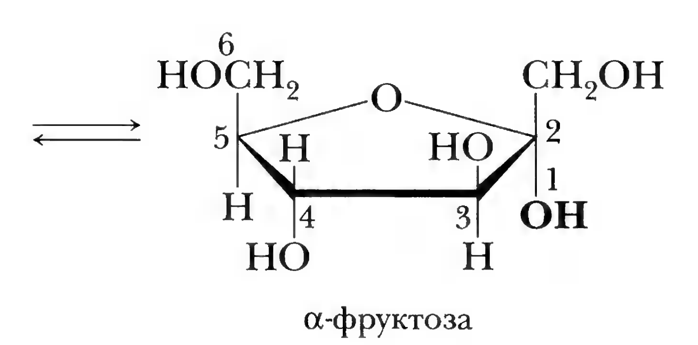
$$
\begin{array}{rcl}
 & \overset{1}{C}H_2OH & \\
 & |{\scriptstyle 2} & \\
 & C{=}O & \\
 & |{\scriptstyle 3} & \\
HO- & C & -H \\
 & |{\scriptstyle 4} & \\
H- & C & -OH \\
 & |{\scriptstyle 5} & \\
H- & C & -OH \\
 & |{\scriptstyle 6} & \\
 & CH_2OH &
\end{array}
$$

D-фруктоза

Фруктоза, подобно глюкозе, способна существовать в открытой и циклических формах, содержащих пять атомов в составе цикла:

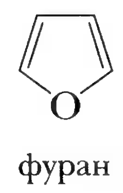


β-фруктоза



α-фруктоза

Циклические формы фруктозы называют α- и β-*фруктофуранозами* от названия соответствующего пятичленного гетероцикла – *фурана*:

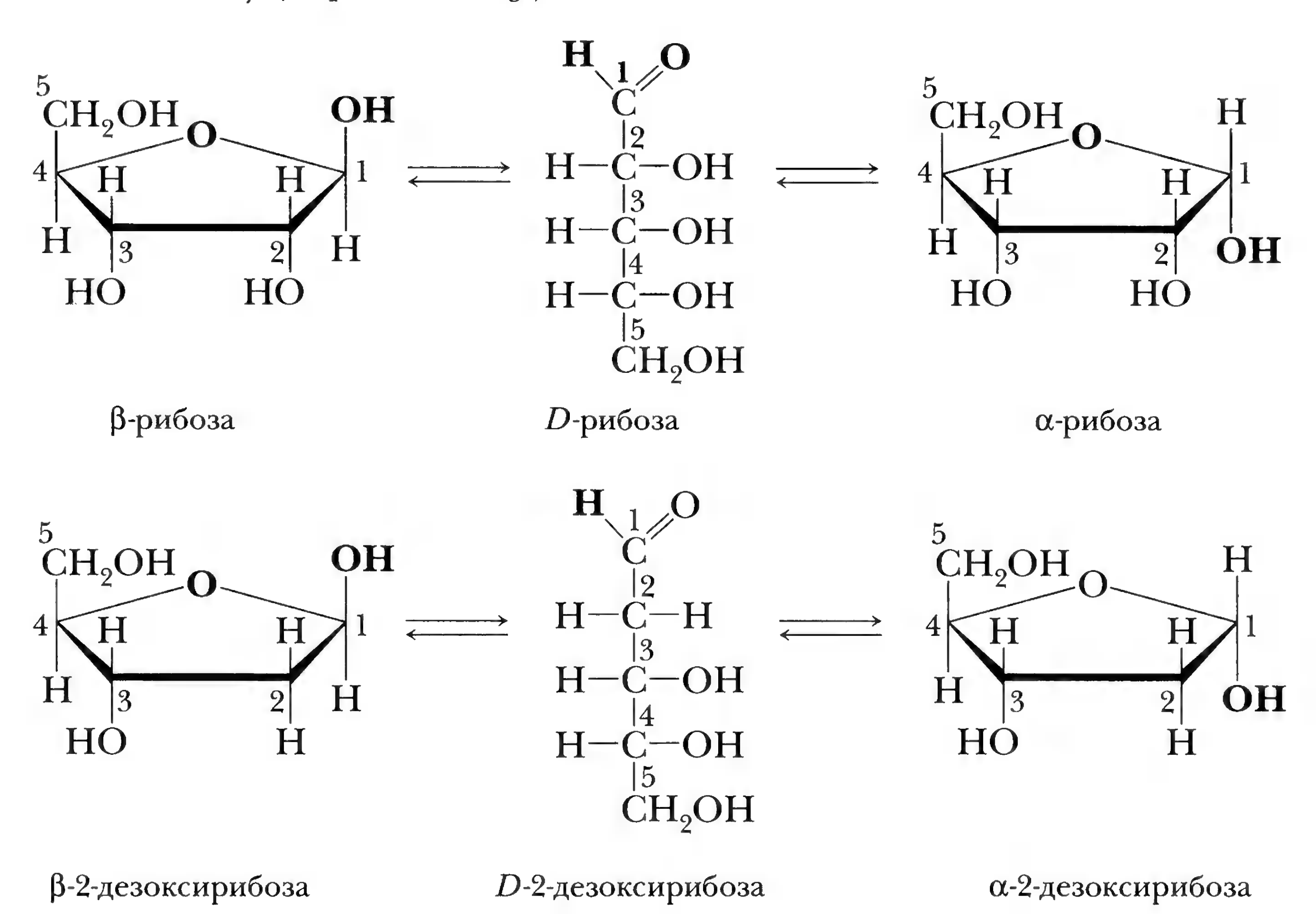


фуран

Рибоза и дезоксирибоза

Представителями *альдопентоз*, входящих в состав нуклеиновых кислот, являются *рибоза* $C_5H_{10}O_5$ и *дезоксирибоза* $C_5H_{10}O_4$.

Рибоза — четырёхатомный альдегидоспирт. Её молекула содержит альдегидную и четыре гидроксильные группы. В молекуле дезоксирибозы при втором углеродном атоме отсутствует гидроксильная группа. Подобно гексозам, пентозы в растворе существуют в равновесных формах: открытой и циклических (фуранозных) – α и β. Циклическая форма образуется в результате внутримолекулярного нуклеофильного присоединения группы –OH при четвёртом или пятом углеродных атомах по карбонильной группе. В первом случае это приводит к пятичленному (*фуранозному*) циклу, во втором – шестичленному (*пиранозному*):



Стереоизомеры моносахаридов

Все моносахариды относят к *D*- или *L-ряду* в соответствии с конфигурацией глицеринового альдегида по положению гидроксигруппы при наиболее удалённом от карбонильной группы асимметрическом атоме углерода. В природе обнаружены моносахариды только *D*-ряда.

В молекуле глюкозы имеются четыре асимметрических атома углерода ($n = 4$). Следовательно, возможно существование 16 ($N = 2^n$) стереоизомеров. Все они известны – существуют в природе или получены синтетически.



Эмиль Герман Фишер (1852–1919)

Эмиль Герман Фишер — немецкий химик-органик, профессор Мюнхенского и Берлинского университетов, удостоенный в 1902 г. Нобелевской премии по химии за исследование углеводов и пуринов. Получил фенилгидразин (*«реактив Фишера»*), который использовал для определения сахара в крови. Синтезировал ряд сахаров, впервые применил для синтеза химических соединений ферменты, показав, что между ферментом и субстратом существует пространственное соответствие (известная модель *«ключ — замок»*). Предложил аминокислотную теорию белка; разработал методы синтеза *D*- и *L*-аминокислот.

Основные выводы

1. *Углеводы* — полифункциональные органические соединения, содержащие в молекулах карбонильную и гидроксильные группы.
2. Углеводы подразделяются на *моно-*, *ди-*, *олиго-* и *полисахариды*. Моносахариды гидролизу не подвергаются. Ди-, олиго- и полисахариды гидролизуются до моносахаридов.
3. Глюкоза — пятиатомный альдегидоспирт; фруктоза — пятиатомный кетоноспирт.
4. Моносахариды существуют в растворе в открытой и циклической формах, находящихся в равновесии относительно друг друга.

Ключевые понятия. Углеводы • Моно- и дисахариды • Гликозидный гидроксил • Пиранозы

Вопросы и задания

❖ **1.** Как классифицируют углеводы? Какие критерии положены в основу их классификации?

❖ **2.** С помощью каких химических реакций можно доказать наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы; пяти гидроксильных групп; нормальной цепи углеродных атомов?

❖ **3.** За счёт каких функциональных групп открытой формы молекулы глюкозы образуется её циклическая форма (пиранозный цикл)?

❖ **4.** Почему глюкоза, являясь альдегидоспиртом, не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия?

❖ **5.** Из перечисленных соединений выберите те, в молекулах которых имеется асимметрический атом углерода: ацетилхлорид, молочная кислота, бутен-2, этанол. Составьте структурные формулы этих соединений, отметив знаком (*) асимметрический углеродный атом, запишите формулы энантиомеров в виде тетраэдрических моделей.

§ 51. Химические свойства глюкозы. Биологическое значение моносахаридов

Наличие в молекуле глюкозы функциональных групп – *альдегидной* и *гидроксильных* – обеспечивает ей свойства альдегидов и спиртов: реакции восстановления, окисления, образование простых и сложных эфиров, взаимодействие с гидроксидом меди (II) и др.

Рассмотрим подробнее химические свойства ***глюкозы***.

Химические свойства глюкозы

1. Восстановление. Альдегидная группа глюкозы может восстанавливаться до спиртовой с образованием шестиатомного спирта сорбита:

$$\begin{array}{c} C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{H_2,\ Ni} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Сорбит – кристаллическое вещество, сладкое на вкус (вдвое слаще сахара) – впервые был выделен в 1872 г. французским химиком Ж. Бруссино из листьев рябины (от лат. *sorbus* – «рябина»). Сорбит нетоксичен, используется в питании в качестве заменителя сахара, особенно рекомендуется больным диабетом, является промежуточным продуктом при получении аскорбиновой кислоты из глюкозы в промышленности.

Равносильно тому как предпринимались попытки по созданию теории запаха и шкал красителей, учёные пробовали классифицировать различные органические соединения и по их вкусовым качествам, в частности по принадлежности к «сладким соединениям». Стандартом сладости явился обычный *сахар*, или сахароза. «Сладость» сахарозы была принята за 100 единиц. Фруктоза по этой шкале имеет 173, глюкоза – 74, молочный сахар лактоза – 16 единиц. Шестиатомный спирт сорбит имеет всего лишь 0,5 сахарозной единицы, а заменитель сахара – *сахарин*, предложенный в 1878 г. американцами А. Ремсеном и К. Фальбергом, слаще сахарозы в 500 раз. Организмом он не усваивается, нетоксичен, да и расход его существенно меньше. В 1937 г. был синтезирован препарат, превосходящий по сладости сахарин в 30 раз, – *цикламат*. Разрешённый заменитель сахара – *аспартам* – не имеет вредного побочного воздействия на организм человека.

$$C_6H_4\begin{smallmatrix} C(=O) \\ SO_2 \end{smallmatrix}\!\!>NH$$

сахарин

$$C_6H_5{-}NHSO_3Na$$

цикламат

$$H_2N{-}\underset{\displaystyle CH_2COOH}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}{-}NH{-}\underset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}{-}OCH_3$$

аспартам

Из глюкозы в печени некоторых животных под действием ферментов синтезируется аскорбиновая кислота – первый из известных водорастворимых витаминов (аскорбиновая – от греч. *a* – «не» и лат. *scorbutus* – «цинга»).

2. Окисление. Глюкоза окисляется аммиачным раствором оксида серебра (*реактивом Толленса)* и свежеосаждённым гидроксидом меди (II) (*реактивом Фелинга*) в щелочной среде до глюконовой кислоты, восстанавливая ионы Ag^+ до металлического серебра и ионы Cu^{+2} до Cu^{+1}. Углеводы подобного типа называют *восстанавливающими*:

$$HOCH_2(CHOH)_4CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t}$$

$$\xrightarrow{t} \underset{\text{глюконовая кислота}}{HOCH_2(CHOH)_4COOH} + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Глюконовая кислота в щелочной среде неустойчива и подвергается реакциям изомеризации и деструкции[1] углеродного скелета.

Глюкоза окисляется бромной водой (мягкое окисление) в нейтральной среде до глюконовой кислоты:

$$\begin{matrix} C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}} \\ | \\ (CH_2OH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[-\,2HBr]{Br_2,\ H_2O} \begin{matrix} C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}}} \\ | \\ (CH_2OH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

глюконовая кислота

Окисление глюкозы разбавленной азотной кислотой (жёсткое окисление) приводит к образованию двухосно́вной *глюкаровой кислоты*, в молекуле которой первый и шестой углеродные атомы окислены до карбоксильных групп:

$$CH_2(OH){-}(CHOH)_4{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow[-\,2NO,\ -\,2H_2O]{2HNO_3} \underset{\text{глюкаровая кислота}}{HOOC{-}(CHOH)_4{-}COOH}$$

Структура углеродного скелета при этом не претерпевает изменений.

3. Реакции нуклеофильного присоединения (A_N) (присоединение по карбонильной группе).

В качестве примера рассмотрим взаимодействие глюкозы с синильной кислотой:

$$CH_2(OH){-}(CHOH)_4{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{HCN} CH_2(OH){-}(CHOH)_5{-}CN$$

---

[1] Деструкция – процесс разрушения структуры молекулы.

Реакции с участием гидроксильных групп

1. Образование глюкозидов. При действии метилового спирта в присутствии газообразного хлороводорода с участием гликозидного гидроксила образуется простой эфир – *метилглюкозид*:

$$\xrightarrow[-\ H_2O]{CH_3OH,\ H^+}$$

Полученное органическое соединение уже не способно вступать в реакцию «серебряного зеркала», поскольку отсутствие свободной, незамещённой гидроксильной группы при первом углеродном атоме делает невозможным равновесие между циклической и открытоцепной формой. Подобного типа сахара называют *невосстанавливающими*.

2. Образование простых и сложных эфиров. Простые эфиры образуются при взаимодействии избытка алкилгалогенидов со спиртами.

$$\xrightarrow[-\ 5HI]{5CH_3I}$$

Сложные эфиры глюкозы могут быть получены при взаимодействии глюкозы с карбоновыми кислотами и их функциональными производными: ангидридами и галогеноангидридами кислот. При избытке ацилирующего агента все спиртовые группы молекулы глюкозы переходят в сложноэфирные.

$$\xrightarrow[-\ 5CH_3COOH]{5(CH_3CO)_2O}$$

пентаацетилглюкоза

3. Взаимодействие с гидроксидом меди (II). Являясь многоатомным спиртом, глюкоза растворяет гидроксид меди (II) с образованием комплекс-

ного соединения ярко-синего цвета (**качественная реакция на многоатомные спирты**):

$$2CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C{\lessgtr}^{O}_{H} \xrightarrow[-\,2H_2O]{Cu(OH)_2}$$

$$\xrightarrow[-\,2H_2O]{Cu(OH)_2} \begin{array}{l} H_2C-CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C{\lessgtr}^{O}_{H} \\ \;\;\;| \quad\;\; | \\ \;\;\;O \;\; OH \\ \;\;\;\;\searrow \swarrow \\ \;\;\;\;\;Cu \\ \;\;\;\;\nearrow \searrow \\ \;HO \;\; O \\ \;\;\;| \quad\;\; | \\ H_2C-CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C{\lessgtr}^{O}_{H} \end{array}$$

Брожение глюкозы

Брожение **— процесс разложения глюкозы под действием микроорганизмов или ферментов, сопровождающийся расщеплением углеродных связей с выделением углекислоты.**

Различают *спиртовое, молочнокислое* и *маслянокислое брожение*:

а) *спиртовое брожение глюкозы* осуществляется под действием дрожжевых ферментов:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} \underset{\text{этанол}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2\uparrow$$

б) *молочнокислое брожение глюкозы* с образованием молочной кислоты происходит под влиянием ферментов молочнокислых бактерий и используется в пищевой промышленности:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} \underset{\text{молочная кислота}}{2CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH}$$

в) *маслянокислое брожение глюкозы* приводит к образованию масляной кислоты:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} \underset{\text{масляная кислота}}{CH_3-CH_2-CH_2-COOH} + 2CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow$$

Химические свойства ***фруктозы*** определяются типом функциональных групп, содержащихся в её молекуле: кетонная и спиртовые. Фруктоза вступает в реакции, характерные для кетонов (восстановление, взаимодействие с HCN, со спиртами и т. д.) и многоатомных спиртов (реагирует с галогеноводородами, образует простые и сложные эфиры, взаимодействует с $Cu(OH)_2$). По сравнению с глюкозой фруктоза труднее окисляется.

Отличить фруктозу от глюкозы можно реакцией с бромной водой. Фруктоза, в отличие от глюкозы, в эту реакцию не вступает.

Подобно глюкозе рибоза и дезоксирибоза могут окисляться и восстанавливаться, вступать в реакции с образованием простых и сложных эфиров.

Биологическое значение моносахаридов

Глюкоза – наиболее распространённый и важный моносахарид. Она обнаружена в соке винограда (отсюда ещё одно название глюкозы – *виноградный сахар*), других ягод и фруктов (рис. 55). Глюкоза является структурным звеном ди- и полисахаридов, например *сахарозы*, *клетчатки* и *крахмала*. В крови взрослого человека содержится около 6 г глюкозы, которая полностью расходуется в течение 15 минут. Этот запас организм постоянно пополняет. Содержание глюкозы в крови регулирует гормон *инсулин*. При возрастании количества глюкозы увеличивается и выработка организмом инсулина. Если же такой механизм даёт сбой, то говорят о серьёзном заболевании – сахарном диабете.

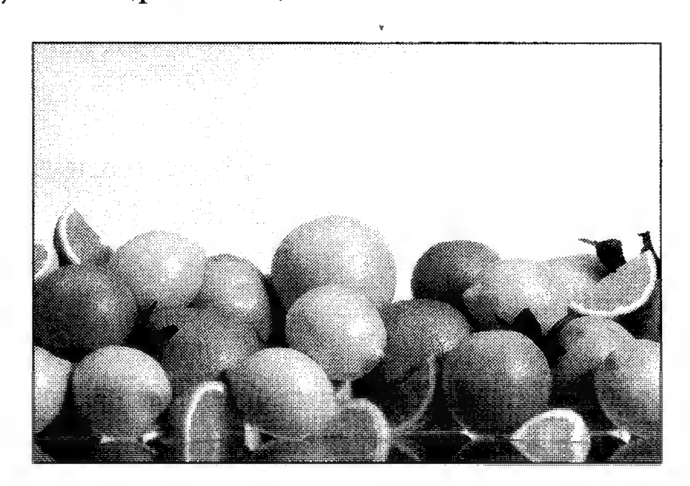


Рис. 55. Фрукты содержат большое количество моносахаридов – фруктозы и глюкозы

Во всех живых организмах углеводы выполняют роль «топлива», при окислении которого выделяется энергия, необходимая для осуществления жизненно важных функций.

Так, при окислении глюкозы в организме выделяемая энергия расходуется на поддержание температуры тела, синтез белков и т. д.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 2884 \text{ кДж/моль}$$

Глюкоза образуется в процессе *фотосинтеза* в растениях из углекислого газа и воды:

$$6CO_2 + 6H_2O + 2920 \text{ кДж} \xrightarrow{\text{свет}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Фотосинтез – энергетическая основа биологических процессов. Запас солнечной энергии происходит в удобной для биологического использования форме – молекулярной, в виде богатых энергией связей, в основном в сахарах и их производных.

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала или целлюлозы:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_6H_{12}O_6$$

Фруктоза (плодовый сахар) – кристаллическое вещество с температурой плавления 102–104 °C, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде, содержится в различных фруктах, плодах, пчелином мёде, входит в состав ди- и полисахаридов, сока многих плодов, является ценным питательным продуктом.

Пентозы достаточно широко распространены в природе, где обычно существуют в циклической форме. Рибоза и дезоксирибоза в виде *N-гликозидов* с *пуриновыми* и *пиримидиновыми основаниями* входят в состав *нуклеиновых кислот* (ДНК и РНК).

Основные выводы

1. Глюкоза обладает свойствами альдегидов и многоатомных спиртов.
2. Различают спиртовое, молочнокислое и маслянокислое брожение глюкозы.

Ключевые понятия. Окисление • Восстановление • Брожение • Глюкоза • Фруктоза

Вопросы и задания

◇ **1.** Какие типы изомерии характерны для класса углеводов?

2. В трёх склянках без этикеток находятся растворы глюкозы, глицерина и ацетальдегида. Как различить эти соединения с помощью одного реактива?

◇ **3.** Как при помощи одного реактива распознать растворы следующих веществ: уксусной кислоты, пропаналя, глюкозы, глицерина, метанола? Напишите уравнения соответствующих реакций.

❖ **4.** Какой объём воды и какую массу 10 %-го раствора фруктозы необходимо взять для получения 2 %-го раствора фруктозы массой 200 г?

§ 52. Важнейшие дисахариды, их строение и свойства

Дисахариды состоят из двух остатков моносахаридов, что было установлено в процессе их гидролиза:

$$\underset{\text{дисахарид}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{моносахариды}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Циклические молекулы моносахаридов соединены друг с другом простой эфирной связью. Типичными дисахаридами являются *сахароза*, *лактоза* (*молочный сахар*), *мальтоза*, *целлобиоза*. Моносахариды соединяются между собой либо взаимодействием гликозидных гидроксилов (*невосстанавливающие* сахара), либо за счёт гликозидного гидроксила моносахарида одной молекулы и спиртовой гидроксильной группы – другой (*восстанавливающие* сахара).

Сахароза

Сахароза – самый распространённый дисахарид и основной источник углеводов в пище человека. Сахар известен человечеству очень давно. На базарах Индии продавались всевозможные лакомства, приготовленные из сгущённого сока сахарного тростника – *саркары*. В русском языке *сахар*, в греческом *sakchar*, латинском *saccharum*, английском *sugar* сохранилось звучание этого древнего и таинственного слова – «саркара». Первый в России завод по переработке сахарного тростника был построен в 1719 г. в Санкт-Петербурге. Рафинированная сахароза, полученная впервые в 1900 г., содержала 99,9 % индивидуального вещества.

Сахароза (свекловичный или тростниковый сахар) – белое кристаллическое вещество с температурой плавления 184–185 °С, хорошо растворимое в воде, имеет сладкий вкус. Она содержится в соке сахарного тростника, сахарной свёклы и некоторых других растений. Сахароза представляет собой дисахарид с молекулярной формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$. В клетках растений сахароза образуется под действием ферментов за счёт отщепления молекулы воды от гликозидных гидроксилов двух моносахаридов.

В результате *гидролиза сахарозы* было установлено, что её молекула образована α-глюкозой и β-фруктозой:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\alpha\text{-}D\text{-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\beta\text{-}D\text{-фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Химические свойства сахарозы. На основании экспериментальных данных было установлено, что сахароза не восстанавливает серебро из аммиачного раствора оксида серебра и не образует оксид меди (I) при взаимодействии со свежеосаждённым гидроксидом меди (II), т. е. *не даёт реакций, типичных для альдегидов*, и является, таким образом, ***невосстанавливающим*** сахаром. Значит, в составе этого дисахарида нет альдегидной группы, т. е. нет равновесия между циклической и открытой формой. Отсюда можно сделать вывод, что молекула α-глюкозы и β-фруктозы соединены друг с другом с участием *гликозидных* гидроксилов. Формирование такой связи в молекуле дисахарида и препятствует переходу циклической формы в открытую, способную «откликаться» на реакции, типичные для альдегидов:

α-*D*-глюкоза β-*D*-фруктоза

остаток α-*D*-глюкозы остаток β-*D*-фруктозы

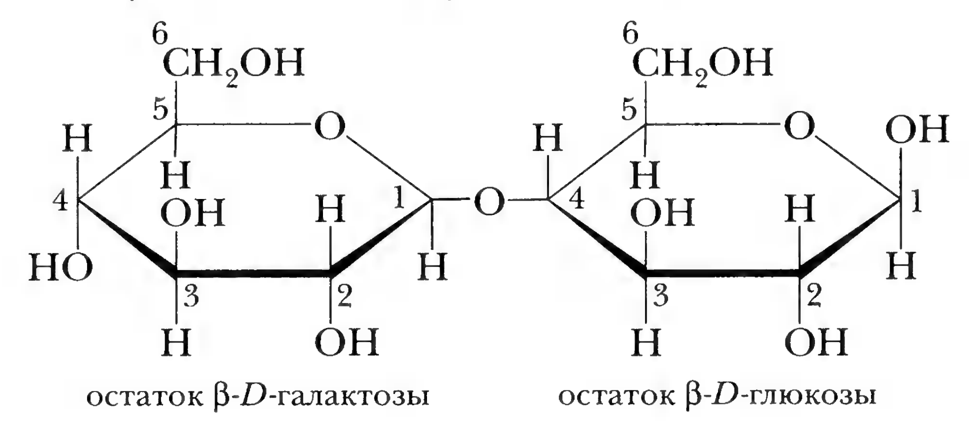
При этом сахароза вступает в реакции, характерные для многоатомных спиртов: образует растворимые в воде *сахараты* с гидроксидами металлов.

В организме сахароза под действием фермента инвертазы превращается в эквимолярные количества глюкозы и фруктозы. Полученную смесь называют «*инвертный сахар*». Гидролиз сахарозы можно осуществить нагреванием её водного раствора в присутствии сильных кислот.

Если после гидролиза сахарозы провести с образующейся реакционной системой взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра или свежеосаждённым гидроксидом меди (II), мы получим положительный результат. Эфиры сахарозы и высших карбоновых кислот обладают высокой моющей способностью.

Лактоза

Лактоза **($C_{12}H_{22}O_{11}$)**, или **молочный сахар**, – дисахарид, образованный двумя моносахаридами: β-*D-галактозой* и β-*D-глюкозой*.

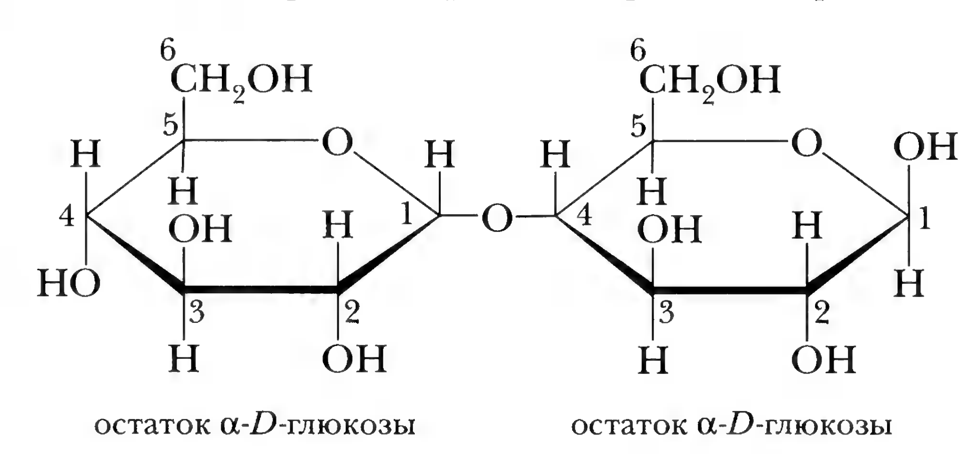


остаток β-*D*-галактозы остаток β-*D*-глюкозы

Лактозу получают из молочной сыворотки. Содержание лактозы в женском молоке составляет ≈ 8%. По сладости лактоза уступает обычному сахару (сахарозе): по шкале сладости имеет всего лишь 16 единиц. Относится к восстанавливающим сахарам. Используется при изготовлении лекарств в качестве средства, смягчающего горький вкус.

Мальтоза

Мальтоза также является дисахаридом состава $C_{12}H_{22}O_{11}$. При гидролизе мальтозы образуется только α-глюкоза. В молекуле мальтозы остатки циклической глюкозы соединены между собой 1,4-гликозидной связью, т. е. в образовании связи участвуют гидроксильные группы первого углеродного атома одной молекулы (гликозидный гидроксил) и четвёртого – другой (спиртовой гидроксил).



остаток α-*D*-глюкозы остаток α-*D*-глюкозы

Мальтоза может быть получена при ферментативном (с участием фермента *диастазы*) и кислотном гидролизе *крахмала*. Она представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Мальтоза является восстанавливающим сахаром, поскольку один из остатков глюкозы сохранил гликозидный гидроксил.

Целлобиоза

***Целлобиоза* ($C_{12}H_{22}O_{11}$)** – дисахарид, молекулы которого состоят из остатков β-*D*-глюкозы и молекулы глюкозы, которая может находиться в α- или β-форме; продукт гидролиза целлюлозы, восстанавливает серебро из аммиачного раствора оксида серебра и образует красно-кирпичный осадок Cu_2O при взаимодействии с гидроксидом меди (II) при нагревании. Таким образом, целлобиоза – восстанавливающий дисахарид, и значит, её молекула содержит гликозидный гидроксил.

Основные выводы

1. Дисахариды (сахароза, мальтоза, целлобиоза, лактоза) имеют состав $C_{12}H_{22}O_{11}$. Молекулы дисахаридов содержат два остатка моносахаридов, образующихся при их гидролизе.
2. Сахароза – невосстанавливающий дисахарид, молекула которого образована α-*D*-глюкозой и β-*D*-фруктозой.

Ключевые понятия. Сахароза • Гидролиз сахарозы • Мальтоза • Лактоза • Целлобиоза • Невосстанавливающие и восстанавливающие сахара

Вопросы и задания

◇ **1.** Как вы понимаете следующее утверждение: «Сахароза – невосстанавливающий сахар»?

◇ **2.** В какие химические реакции может вступать целлобиоза? Запишите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

❖ **3.** Напишите структурную формулу дисахарида, состоящего из двух остатков α-глюкозы, но в отличие от мальтозы, являющегося невосстанавливающим дисахаридом. Охарактеризуйте его химические свойства.

❖ **4.** С помощью каких реакций можно различить сахарозу, глюкозу, фруктозу и мальтозу?

◆ **5.** Даже великие химики нередко ошибались. Одним из первых определил элементный состав сахарозы А.-Л. Лавуазье и получил следующие результаты: углерод – 28 %, водород – 8 %, кислород – 64 %. Вычислите действительное содержание этих элементов в сахарозе, зная её молекулярную формулу: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

§ 53. Полисахариды

Крахмал и целлюлоза относятся к полисахаридам и состоят из сотен и тысяч моносахаридных звеньев, входящих в состав одной макромолекулы. Поэтому их называют ***полисахаридами***. Остатки моносахаридов в макромолекулах полисахаридов связаны между собой *гликозидными связями*, которые при гидролизе разрушаются. Элементарным звеном крахмала и целлюлозы является глюкоза. Состав молекулы этих полисахаридов можно записать как $(C_6H_{10}O_5)_n$. Таким образом, они являются продуктами реакции поликонденсации соответствующих моносахаридов. Полисахариды – это пищевые продукты и источник энергии. Подобно моно- и дисахаридам они образуются в природе за счёт процесса фотосинтеза.

Крахмал

Состав и строение молекулы. Полный гидролиз крахмала позволил установить, что элементарным звеном крахмала является α-глюкоза.

Крахмал не является индивидуальным соединением. Он состоит из двух высокомолекулярных фракций: растворимой – *амилозы* (от лат. *amylum* – «крахмал»), которая составляет 20 %, и нерастворимой – *амилопектина* – 80 %.

Молекула а*милозы* имеет линейное строение. Остатки циклической глюкозы в амилозе соединены между собой α-1,4-гликозидными связями:

В каждой макромолекуле амилозы содержится около 200 элементарных звеньев. Молекулярная масса амилозы 30 000–50 000. Линейная полимерная молекула амилозы свёрнута в спираль, внутри которой находятся каналы размером около 0,5 нм, куда могут вовлекаться другие молекулы, например иода. Такие соединения-включения называют комплексами типа *«гость — хозяин»*; молекула иода является «гостем», а роль «хозяина» выполняет молекула крахмала (рис. 56). Иод образует с крахмалом комплексное соединение интенсивно синего цвета — это **качественная реакция для обнаружения как крахмала, так и иода**.

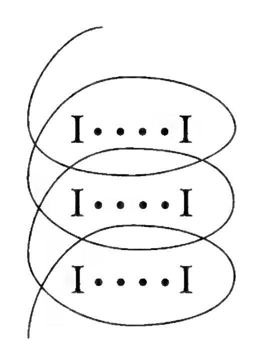
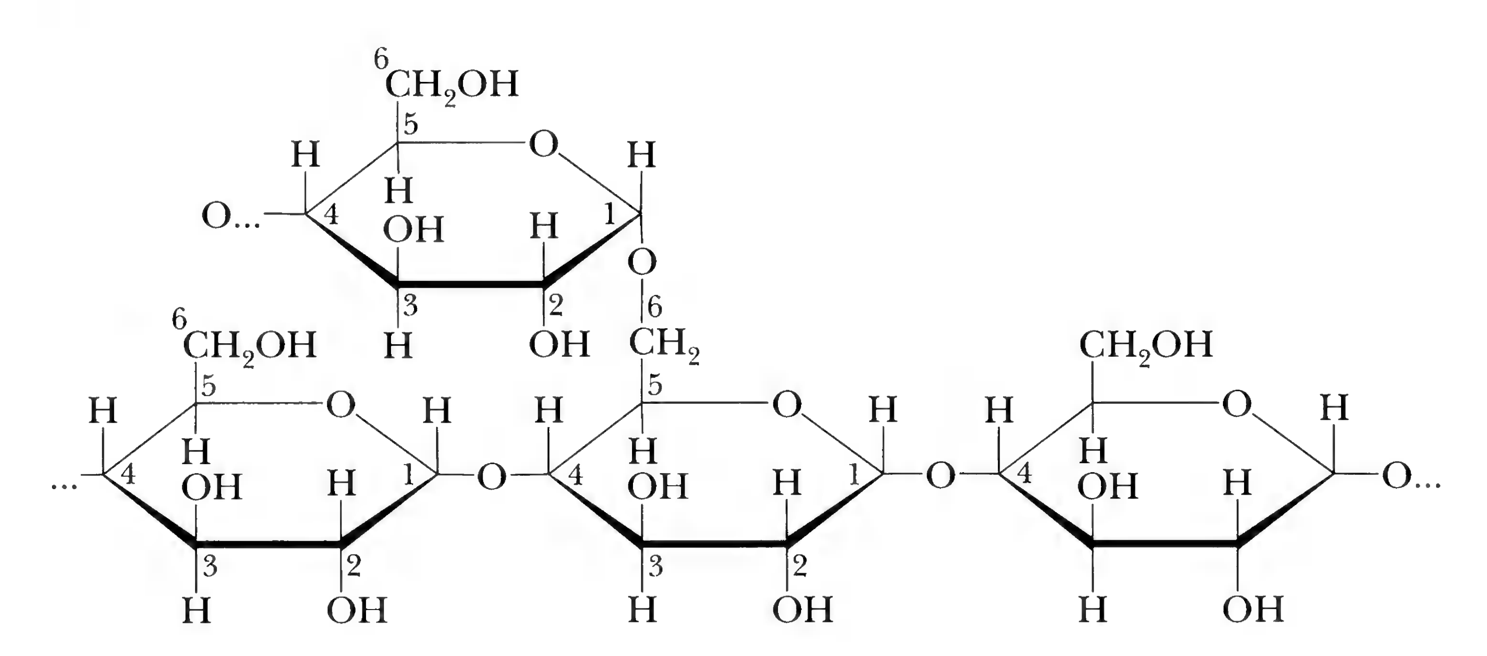


Рис. 56. Схема строения комплекса иода с крахмалом. Спираль схематически изображает макромолекулу крахмала

Другая фракция крахмала — *амилопектин* (основной компонент крахмала) — характеризуется разветвлённым строением, а её макромолекулы имеют шаровидную форму. Остатки циклической α-глюкозы в амилопектине соединены между собой как с участием гидроксильных групп первого и четвёртого углеродных атомов (α-*1,4-гликозидные связи*), так и гидроксильных групп первого и шестого атомов углерода (α-*1,6-гликозидные связи*). В макромолекуле амилопектина около 6000 остатков α-глюкозы.



Помимо крахмала растительного происхождения в печени человека и животных обнаружен животный крахмал – ***гликоген***. Гликоген хорошо растворяется в горячей воде. По строению он сходен с амилопектином, но имеет бóльшую молекулярную массу и значительно более разветвлённую структуру. Гликоген служит дополнительным поставщиком глюкозы по мере её расходования в клетках организма.

Встречаются виды крахмала, состоящие исключительно из амилопектина (крахмал маиса), и, наоборот, содержащие в качестве главного компонента амилозу (крахмал мозгового гороха).

Физические свойства крахмала. Крахмал не растворим в холодной воде, а в горячей набухает, образуя вязкий раствор – крахмальный клейстер. При нагревании крахмала его макромолекулы разрушаются с образованием *декстринов*. Декстрины характеризуются меньшей молекулярной массой и поэтому легче усваиваются организмом, чем сам крахмал.

Химические свойства крахмала. Крахмал относится к невосстанавливающим сахарам, поскольку все *гликозидные* гидроксилы заблокированы, т. е. задействованы в образовании химических связей, следовательно, он не будет восстанавливать серебро из аммиачного раствора оксида серебра.

Одним из самых важных свойств любых полисахаридов, в том числе и крахмала, является *реакция гидролиза*.

При нагревании в присутствии растворов кислот или с участием ферментов крахмал подвергается гидролизу до декстринов с последующим образованием дисахарида мальтозы. Полный гидролиз крахмала завершается расщеплением его макромолекулы до остатков глюкозы:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow[\text{или фермент}]{H^+,\, t} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Если раствор глюкозы упарить до сиропообразного состояния, полученный продукт называется *патока* – смесь декстринов и глюкозы.

Распространение в природе и применение крахмала. Крахмал широко распространён в природе и содержится в семенах зерновых культур (риса, пшеницы, кукурузы) и клубнях картофеля, являясь для растений резервным питательным материалом. Из продуктов питания наибольшее количество крахмала содержится в хлебе, макаронных и других мучных изделиях, крупах, картофеле (рис. 57). В промышленности крахмал получают в основном из картофеля, риса или кукурузы.

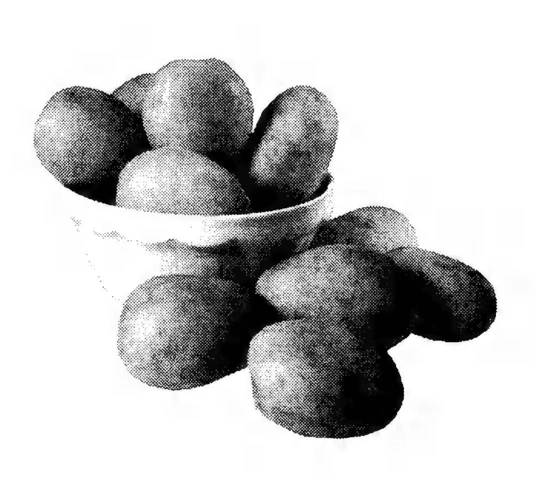


Рис. 57. Много крахмала содержится в картофеле

В значительных количествах крахмал перерабатывается на декстрины, патоку и глюкозу,

используемые в пищевой промышленности. Из продуктов гидролиза получают пищевой спирт и молочную кислоту.

Крахмал применяют при приготовлении клея, при производстве некоторых полимерных покрытий, на основе крахмала готовят различные мази. Патока используется в пищевой промышленности при изготовлении конфет, мармелада, различных пряностей.

Целлюлоза

Другим распространённым в природе полисахаридом является *целлюлоза*, или *клетчатка* (от лат. *cellula* – «клетка»). Целлюлоза в чистом виде обычно не встречается, но волокна хлопчатника (очищенная вата) и фильтровальная бумага являются образцами почти чистой целлюлозы (до 96 %). Состав молекулы целлюлозы такой же, как у крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$. Элементарным звеном целлюлозы является β-глюкоза:

β-*D*-глюкоза

целлюлоза

Относительная молекулярная масса макромолекул целлюлозы колеблется от 250 000 до 1 000 000 и более. Линейные макромолекулы целлюлозы содержат 2000–3000 остатков β-глюкозы. Эти длинные цепи вытянуты и уложены пучками, удерживаясь относительно друг друга межмолекулярными водородными связями, в которых участвуют многочисленные гидроксильные группы.

Физические свойства целлюлозы. Целлюлоза – волокнистое вещество белого цвета. В отличие от крахмала она не может служить человеку пищей, поскольку не расщепляется в его организме под действием ферментов. В воде

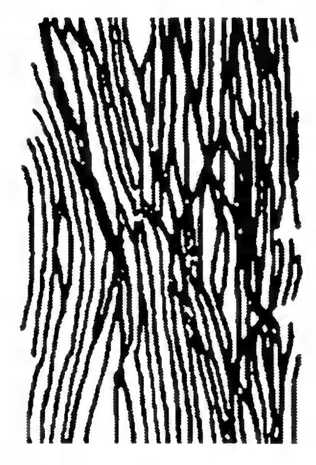


Рис. 58. Волокна целлюлозы

она не растворяется, но хорошо растворима в *реактиве Швейцера* – в аммиачном растворе оксида меди (II).

Линейное строение макромолекул целлюлозы, удерживаемых относительно друг друга межмолекулярными водородными связями с участием гидроксильных групп (рис. 58), обеспечивает ей повышенную механическую прочность.

Химические свойства целлюлозы

1. Гидролиз. Ди-, олиго- и полисахариды гидролизуются по гликозидным связям. Целлюлоза, в отличие от крахмала, не усваивается человеком, поскольку не подвергается ферментативному гидролизу с расщеплением β-гликозидных связей. Она гидролизуется при длительном кипячении в водных растворах сильных кислот с расщеплением её макромолекул до глюкозы:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{D\text{-глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Кислотный гидролиз целлюлозы называют *осахариванием*.

Гидролиз целлюлозы. В ступке смачиваем концентрированной серной кислотой кусочек фильтровальной бумаги (фильтра или ваты) и растираем пестиком. Переносим полученный раствор в демонстрационную пробирку с небольшим количеством воды (2–3 мл). Раствор кипятим в течение пяти минут над пламенем спиртовки. После этого часть раствора отливаем в другую пробирку, нейтрализуем раствором гидроксида натрия и нагреваем с *реактивом Фелинга*. Образование красного осадка оксида меди (I) указывает на появление глюкозы.

2. Реакции с участием гидроксильных групп.

1) *Образование сложных эфиров с органическими кислотами.*

Состав молекулы целлюлозы можно записать следующим образом: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, выделив три гидроксильные группы, которые участвуют в образовании сложноэфирных связей с органическими и минеральными кислотами. Почему? Потому что остальные гидроксильные группы элементарного звена целлюлозы заняты в образовании межмолекулярных связей с другими остатками циклической β-глюкозы.

При взаимодействии уксусного ангидрида в присутствии небольшого количества серной кислоты с целлюлозой образуется *триацетат целлюлозы*:

$$\left(C_6H_7O_2(OH)_3\right)_n + 3n\begin{matrix}CH_3-C{=}O\\ \quad\;\; O\\ CH_3-C{=}O\end{matrix} \longrightarrow$$

целлюлоза — уксусный ангидрид

$$\longrightarrow \left(C_6H_7O_2(O-CO-CH_3)_3\right)_n + 3n\,CH_3COOH$$

триацетат целлюлозы

Триацетат целлюлозы используется в производстве искусственного *ацетатного волокна* (рис. 59). Для этого его растворяют в смеси дихлорметана и этанола, а образующийся вязкий раствор продавливают через специальные колпачки со множеством мельчайших отверстий — *фильер*. Получают пучок тонких волокон. Растворитель испаряют потоком нагретого воздуха. Образующиеся тонкие длинные нити используются для изготовления *ацетатного шёлка*. Растворы ацетатов целлюлозы идут также на изготовление негорючей киноплёнки, лаков и органического стекла.

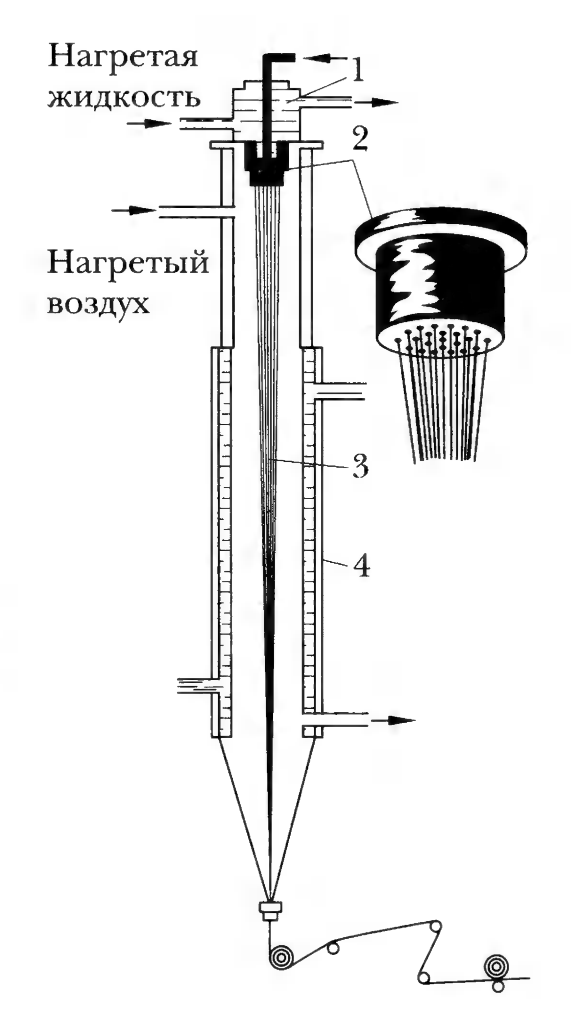


Рис. 59. Схема формования волокна: *1* — прядильная головка; *2* — фильера; *3* — образующие волокна; *4* — шахта

2) *Образование сложных эфиров с неорганическими кислотами.*

При обработке целлюлозы смесью концентрированных азотной и серной кислот образуются *нитраты целлюлозы*. В молекуле целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ происходит замещение атома водорода

гидроксильной группы на нитрогруппу с образованием эфирной связи – $O-NO_2$, т. е. идёт реакция этерификации между спиртовыми группами целлюлозы и неорганической (азотной) кислотой. В зависимости от условий проведения реакции можно получить моно-, ди- или тринитрат целлюлозы:

$$\underset{\text{целлюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n} + 3nHO-NO_2 \xrightarrow[-\,3nH_2O]{H_2SO_4} \underset{\text{тринитрат целлюлозы}}{[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n}$$

Спиртовой раствор моно- и динитрата целлюлозы (*коллоксилин*) применяют для производства целлулоида и нитролаков.

Тринитрат целлюлозы (пироксилин) используется для изготовления бездымного пороха и взрывчатых веществ.

Смесь коллоксилина с камфорой в соотношении 3 : 1 даёт *целлулоид*, который идёт на изготовление детских игрушек, различных галантерейных изделий.

 3) *Получение ксантогената целлюлозы.*

При обработке целлюлозы концентрированным раствором щелочи получают щелочную целлюлозу:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{nNaOH} [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + nH_2O$$

При взаимодействии полученной щелочной целлюлозы с сероуглеродом CS_2 образуется *ксантогенат целлюлозы (вискоза)*, используемый при производстве вискозного волокна:

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \xrightarrow{nCS_2} \underset{\text{ксантогенат целлюлозы}}{[C_6H_7O_2(OH)_2O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa]_n}$$

Если продавливать вискозу в разбавленную серную кислоту через фильеры с диаметром отверстий менее 0,1 мм, она гидролизуется с образованием целлюлозы, сформированной в виде нитей *искусственного шёлка*. Из вискозы можно получить и другой продукт – *целлофан*.

Распространённость в природе и применение целлюлозы. Целлюлоза представляет собой белый порошок, не растворимый в воде; содержится в древесине (~ 40 %), является *основной* частью клеточных стенок растений. Целлюлоза растений может служить пищей для травоядных животных, в организме которых, в отличие от организма человека, имеются ферменты, расщепляющие β-гликозидные связи целлюлозы.

Из целлюлозы изготовляют искусственные волокна, полимерные плёнки, пластмассы, бездымный порох. При кислотном гидролизе целлюлозы получают гидролизный спирт. Целлюлозу, выделяемую из древесины, используют в качестве сырья при производстве бумаги.

Основные выводы

1. Общая формула полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. Важнейшими полисахаридами являются крахмал и целлюлоза.
2. Молекулы целлюлозы имеют линейное строение. Молекулы крахмала состоят из двух фрагментов: линейной фракции (амилозы) и разветвлённой фракции (амилопектина).
3. В молекуле крахмала – α-1,4- и α-1,6-гликозидные связи; в молекуле целлюлозы – β-1,4-гликозидные связи.
4. Целлюлоза способна образовывать простые и сложные эфиры с органическими (уксусной) и неорганическими (азотной) кислотами.

Ключевые понятия. Полисахариды • Крахмал • Амилоза • Амилопектин • Клетчатка (целлюлоза) • Реактив Швейцера • Коллоксилин • Пироксилин

Вопросы и задания

◇ **1.** В чём принципиальное отличие процессов поликонденсации от полимеризации?

◇ **2.** Сравните строение молекул крахмала и целлюлозы.

❖ **3.** Известно, что одноатомные алифатические спирты практически не взаимодействуют с растворами щелочей. При этом для получения вискозного волокна целлюлозу сначала обрабатывают концентрированным раствором щёлочи с образованием так называемой щелочной целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n$. Как вы можете это объяснить?

◇ **4.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$\text{крахмал} \rightarrow \text{глюкоза} \rightarrow \text{молочная кислота} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{X} \xrightarrow{\text{NaOH (водн. р-р)}} \text{Y}$$

Укажите условия превращений.

❖ **5.** С помощью каких реакций можно отличить глюкозу, фруктозу, крахмал, целлюлозу?

◆ **6.** Соединение А представляет собой твёрдое волокнистое вещество, которое не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях. Если на соединение А подействовать избытком азотной кислоты, образуется сложный эфир В. Если же на соединение А подействовать уксусным ангидридом, образуется сложный эфир С. Установите формулу вещества А и приведите возможные формулы веществ В и С. Запишите уравнения химических реакций.

Глава 10

Амины

§ 54. Классификация, номенклатура, изомерия, физические свойства и методы получения аминов

Органические амины **— производные аммиака, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.**

аммиак	метиламин	диметиламин	триметиламин
$H-\ddot{N}(H)-H$	$CH_3-\ddot{N}(H)-H$	$CH_3-\ddot{N}(CH_3)-H$	$CH_3-\ddot{N}(CH_3)-CH_3$

Первый признак классификации аминов — *степень замещённости в молекуле аммиака*: амины подразделяются на первичные, вторичные, третичные и четвертичные аммониевые соли, или основания.

Первичные	*Вторичные*	*Третичные*	*Четвертичные аммониевые соли*
$C_2H_5NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_3N$	$[(C_2H_5)_4N]^+Cl^-$
этиламин	диэтиламин	триэтиламин	хлорид тетраэтиламмония

Второй признак классификации аминов — *тип углеводородного радикала,* связанного с атомом азота. В зависимости от природы радикала амины могут быть подразделены на алифатические (предельные и непредельные), алициклические, ароматические и амины смешанного ряда (жирноароматические). Приведём несколько примеров:

Алифатический	*Ароматический*	*Жирно-ароматический*	*Алициклический*
$CH_3-CH_2-NH_2$	$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5-NH-CH_3$	$C_6H_{11}-NH_2$
этиламин	фениламин (анилин)	метилфениламин (N-метиланилин)	циклогексиламин

Амины, содержащие в составе молекулы две и более аминогруппы, в названии имеют приставку *ди-*, *три-* и т. д. Например, этилендиамин (1,2-диаминоэтан), гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан):

$$NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$$
этилендиамин

$$NH_2{-}CH_2{-}(CH_2)_4{-}CH_2{-}NH_2$$
гексаметилендиамин

Распространённость аминов в природе и их биологические функции

Низшие алифатические амины образуются при разложении белков; диметил- и триметиламины сопровождают гниение рыбы, а в гниющем мясе найден 1,4-диаминобутан – путресцин (от англ. *putrescence* – «гниение»).

Многие амины обладают заметным фармакологическим действием. Производное третичного амина – *димедрол* – снимает спазмы бронхиальных мышц, снижает нервные стрессы. Производным ароматического амина является сильное бактерицидное средство – *стрептоцид*:

$$(C_6H_5)_2CH{-}O{-}CH_2CH_2{-}N(CH_3)_3$$
димедрол

$$NH_2{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2$$
стрептоцид

Обезболивающим эффектом обладает *пара*-ацетаминофенол *(парацетамол)*, возбуждающим – амфетамин:

$$HO{-}C_6H_4{-}NH{-}C(=O){-}CH_3$$
парацетамол

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}CH_3$$
амфетамин

В клетках нервных узлов содержатся *холин* и *ацетилхолин* – четвертичные аммониевые основания, участвующие в передаче нервных импульсов; из мухомора выделено биологически активное вещество – алкалоид *мускарин*, – являющееся также производным четвертичного аммониевого основания:

$$[HO{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3]\overset{-}{O}H$$
холин

$$\left[CH_3{-}\underset{}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3\right]\overset{-}{O}H$$
ацетилхолин

$$CH_3{-}C_4H_6O{-}CH_2{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3$$
мускарин

Четвертичные соли аммония применяются в производстве некоторых сортов мыла и антисептических средств.

Номенклатура аминов

По номенклатуре ИЮПАК название амина составляют из слова «амино» и названия алкана, которому соответствует самая длинная цепочка с указанием номера углеродного атома, при котором расположена группа **$—NH_2$**.

Например:

$$\begin{array}{l} CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$$

2-аминопентан

По рациональной номенклатуре сначала в алфавитном порядке называются радикалы, а затем добавляется слово «амин». Вторичный амин, содержащий метильную и этильную группы, будет называться метилэтиламин:

$$CH_3-NH-C_2H_5$$

метилэтиламин

Простейший ароматический амин называют *фениламином* или *анилином* (о происхождении этого названия мы узнаем немного позже):

$$C_6H_5-NH_2$$

анилин

Для ближайших гомологов анилина обычно используют тривиальные названия, например *орто*-толуидин:

$$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$$

о-толуидин

Гомологические ряды и изомерия предельных алифатических и ароматических аминов

Простейшим алифатическим амином является *метиламин* CH_3NH_2 – органическое производное аммиака, в молекуле которого один водородный атом замещён на метильный радикал. Последующие члены этого ряда отличаются по составу от предыдущих на гомологическую разность CH_2: этиламин $CH_3CH_2NH_2$, пропиламин $CH_3CH_2CH_2NH_2$ и др.

Общая формула предельных алифатических аминов $C_nH_{2n+3}N$. Если амин – первичный, общую формулу можно записать в виде $C_nH_{2n+1}NH_2$.

Общая формула ароматических аминов $C_nH_{2n-7}NH_2$.

Простейший первичный ароматический амин – фениламин $C_6H_5-NH_2$, или *анилин*. Следующий представитель гомологического ряда, отличающийся по составу

от анилина на группу CH_2, имеет три изомера (*о-, м-, п*-толуидины), которые различаются взаимным положением метильной группы и аминогруппы в бензольном кольце. Все они являются первичными ароматическими аминами. Четвёртый изомер того же состава – *метилфениламин* – относится к аминам жирноароматического ряда. Это – вторичный амин:

NH_2, CH_3	NH_2, CH_3	NH_2, CH_3	$-NH-CH_3$
о-толуидин	*м*-толуидин	*п*-толуидин	метилфениламин (N-метиланилин)

Начиная с этиламина имеет место структурная изомерия: составу C_2H_8N соответствуют этиламин (первичный) и диметиламин (вторичный). Формуле состава C_3H_9N соответствуют несколько аминов. Вот некоторые из них:

$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	$CH_3-CH(NH_2)-CH_3$	$CH_3-NH-CH_2-CH_3$
пропиламин	изопропиламин	метилэтиламин

Физические свойства аминов

Низшие амины алифатического ряда – *газы* (метиламин, этиламин, диметил- и триметиламин) либо низкокипящие *жидкости* с характерным запахом, напоминающим запах аммиака. Метиламин имеет температуру кипения –6,5 °С, диметиламин – несколько выше, как и полагается веществу с большей молекулярной массой (7,4 °С), а вот триметиламин, несмотря на большую молекулярную массу, кипит при температуре ниже, чем вторичный амин (3,5 °С). Это объясняется отсутствием в молекуле третичного амина атомов водорода при атоме азота, т. е. невозможностью для него образовывать межмолекулярные ассоциаты посредством водородных связей; этиламин – также газ, легко сжижающийся при 17 °С.

Высшие гомологи алифатических и ароматических аминов – *жидкости* или *твёрдые вещества* с высокими температурами кипения.

Низшие амины хорошо растворяются в воде. По мере увеличения числа углеродных атомов в алкильных радикалах растворимость аминов падает.

Важнейшим ароматическим амином является ***анилин*** – бесцветная высококипящая жидкость (184,4 °С) с характерным запахом, практически не растворимая в воде, токсичная, после отстаивания на воздухе приобретающая жёлто-коричневый цвет вследствие лёгкости окисления. Некоторые физические свойства аминов приведены в таблице 15.

Таблица 15. Некоторые физические свойства аминов

Название амина	**Формула амина**	$t_{кип}$, **C**	$t_{пл}$, **C**	**Растворимость в воде, г/100 г воды**
Метиламин	CH_3NH_2	–6,5	–92,5	1156
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	16,6	–80,6	∞
трет-Бутиламин	$(CH_3)_3CNH_2$	46	–67,5	∞
Диэтиламин	$(CH_3CH_2)_2NH$	55,5	–50	Высокая растворимость
Триэтиламин	$(CH_3CH_2)_3N$	89,5	–115	1,5 (20 °C)
Циклогексиламин	$C_6H_{11}NH_2$	134		Слаборастворим
Анилин	$C_6H_5NH_2$	184,4	–6,2	3,4 (20 °C)
Этилендиамин	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	116	8,5	Растворим

К ароматическим аминам относятся *толуидины* и *нафтиламины* – бесцветные кристаллические соединения, подобно анилину легко окисляющиеся на воздухе и изменяющие цвет, плохо растворимые в воде, токсичные. Сильным канцерогеном является 2-нафтиламин:

NH_2 NH_2

1-нафтиламин 2-нафтиламин

Получение аминов

Основными методами получения аминов являются: алкилирование аммиака и органических аминов, восстановление нитросоединений и нитрилов. Рассмотрим их подробнее.

Взаимодействие аммиака или аминов с алкилгалогенидами (*алкилирование по Гофману*). Несмотря на то что данный метод прост и доступен, взаимодействие аммиака или первичных аминов с алкилгалогенидами приводит к образованию смеси продуктов: первичных, вторичных, третичных аминов и четвертичных аммониевых солей. Для получения преимущественно первичных аминов необходимо использовать избыток аммиака:

$$CH_3Cl + NH_3 \longrightarrow [CH_3NH_3]^+Cl^-$$
$$CH_3Cl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4Cl$$

Превращение третичных аминов в четвертичные аммониевые соли называется *реакцией Меншуткина*. Реакцию проводят обычно в растворе спирта, ацетонитрила или нитрометана:

$$R'{-}X + R{-}\ddot{N}(R){-}R \longrightarrow \left[R'{-}N(R)_2{-}R\right]^+ X^-$$

Получение аминов в реакциях восстановления

1) *Каталитическое гидрирование нитрилов.*

При этом получаются первичные амины:

$$CH_3{-}CN + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3{-}CH_2{-}NH_2$$

2) *Восстановление нитропроизводных алифатических или ароматических углеводородов.*

Для получения алифатических аминов этот способ применяется редко, для ароматических он является основным. Реакция открыта в 1842 г. профессором Казанского университета Н.Н. Зининым *(реакция Зинина)*.

В качестве восстановителя Зинин использовал сульфид аммония. Приведём уравнение этой реакции:

$$\underset{\text{нитробензол}}{C_6H_5{-}NO_2} + 3(NH_4)_2S \longrightarrow \underset{\text{анилин}}{C_6H_5{-}NH_2} + 3S\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

Впоследствии выяснилось, что восстановление можно проводить железными стружками или оловом в присутствии соляной кислоты либо алюминием (цинком) в растворе щёлочи. В щелочной среде восстановление идёт через промежуточное образование нитрозобензола ($C_6H_5{-}N{=}O$), гидразобензола ($C_6H_5{-}NH{-}NH{-}OH$) и фенилгидроксиламина ($C_6H_5{-}NH{-}OH$):

$$C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow{Zn + NaOH} C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5$$

Восстановление осуществляется атомарным водородом, который является гораздо более сильным восстановителем, чем молекулярный. Такой активный водород называют *водородом в момент выделения*:

$$C_6H_5{-}NO_2 + 6\,H \xrightarrow{Fe,\ HCl} C_6H_5{-}NH_2 + 2\,H_2O$$

Переход от нитробензола к анилину возможен как в кислой, так и в щелочной среде.



Николай Николаевич Зинин (1812–1880)

Николай Николаевич Зинин – русский химик-органик, профессор Казанского университета (1841–1848), Медико-хирургической академии (1848–1874) в Санкт-Петербурге, академик Санкт-Петербургской академии наук, организатор и первый президент Русского химического общества.

В 1842 г. открывает реакцию восстановления ароматических нитросоединений, послужившую основой новой отрасли химической промышленности – анилинокрасочной.

Н.Н. Зинин – основатель школы русских химиков, в числе его учеников А.М. Бутлеров, Н.Н. Бекетов, А.П. Бородин и др.

Основные выводы

1. Амины – органические производные аммиака, где один или несколько атомов водорода замещены на органические радикалы.
2. В зависимости от степени замещённости атомов водорода в молекуле аммиака амины подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные*; в зависимости от природы радикала – на алифатические и ароматические.
3. Реакция восстановления нитробензола до анилина называется *реакцией Зинина*.

Ключевые понятия. Амины первичные, вторичные, третичные • Четвертичные аммониевые соли • Основность аминов

Именные реакции. Реакция Зинина

Вопросы и задания

◇ **1.** Назовите по международной номенклатуре следующие амины:

а) $CH_3–CH_2–NH_2$

б) $CH_3–CH(NH_2)–CH_3$

в) $CH_3–NH–CH_2–CH_2–CH_3$

г) $NH_2–CH(CH_2–CH_3)–CH_2–CH_3$

◇ **2.** Напишите структурные формулы всех изомерных первичных аминов состава $C_4H_{11}N$ и назовите их.

◇ **3.** Почему третичные амины, несмотря на большую молекулярную массу по сравнению с первичными и вторичными аминами, имеют меньшие температуры кипения?

❖ **4.** Предложите метод синтеза *м*-броманилина из бензола и неорганических реагентов.

❖ **5.** Укажите условия и реагенты для осуществления следующих превращений:

а) бутадиен-1,3 → А → В → этиламин;

б) этан → А → В → этанол;

в) ацетилен → А → В → анилин.

❖ **6.** Выведите молекулярную формулу амина, в котором массовые доли элементов следующие: углерод – 78,50 %, азот – 13,08 %, водород – 8,41 %. Составьте структурные формулы четырёх возможных изомеров и назовите вещества.

§ 55. Электронное и пространственное строение аминов. Основность аминов

Атом азота в аминах находится в состоянии *sp^3-гибридизации* и имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей (рис. 60).

Три из четырёх гибридных орбиталей участвуют в образовании σ-связей N—C или N—H. На четвёртой гибридной sp^3-орбитали находятся два спаренных электрона, способных к образованию химической связи только по донорно-акцепторному механизму.

Масштабные модели молекул метиламина, этиламина и анилина представлены на рисунке 61.

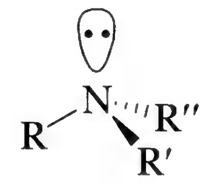


Рис. 60. Тетраэдрическая конфигурация атома азота в аминах

Наличие неподелённой пары электронов обусловливает свойства аминов как *органических оснований*. При взаимодействии с кислотами амины превращаются в соли аммония:

$$CH_3{-}NH_2 + HCl \longrightarrow [CH_3{-}NH_3]^+Cl^-$$

хлорид метиламмония

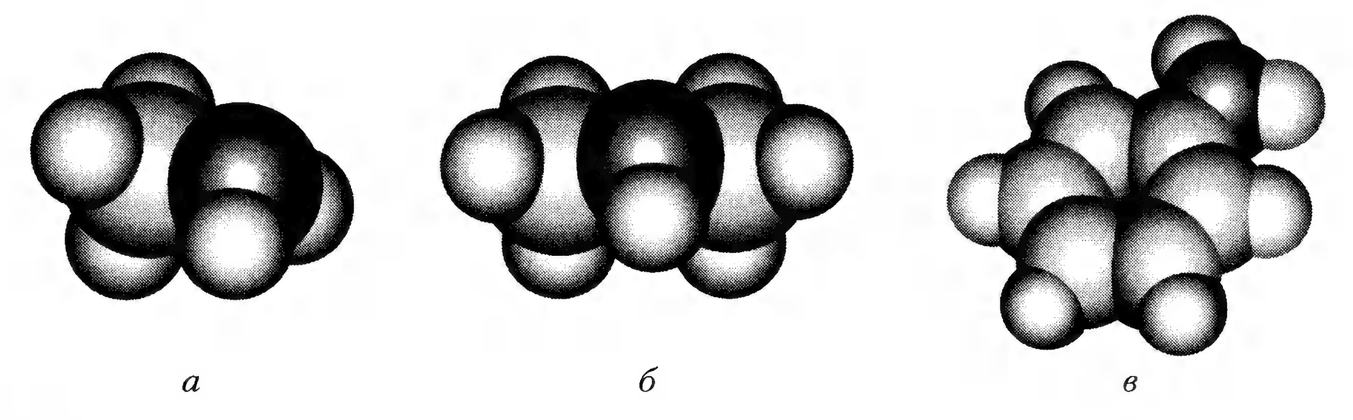


Рис. 61. Масштабные модели молекул аминов: *а* – метиламин; *б* – диметиламин; *в* – анилин

Соли аминов – кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и легко кристаллизующиеся из водных растворов.

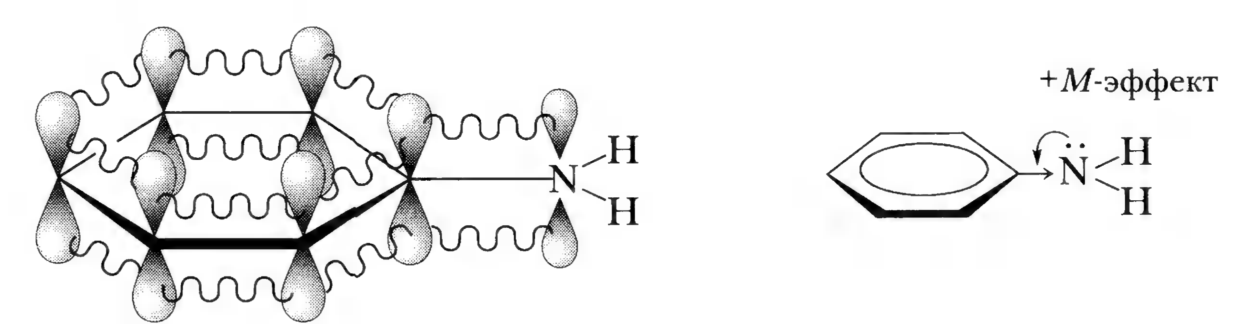
Алифатические амины благодаря донорному эффекту (+*I*-эффект) алкильных групп являются более сильными основаниями, чем аммиак.

Казалось бы, в ряду первичных, вторичных и третичных аминов, например этил- (C_2H_5–NH_2), диэтил- (C_2H_5–NH–C_2H_5) и триэтиламины $(C_2H_5)_3N$, основность алифатических аминов должна была бы возрастать, поскольку число алкильных радикалов, обладающих донорным эффектом, при атоме азота увеличивается. Именно такая закономерность и наблюдается в газовой фазе. В растворе же наиболее сильным основанием является вторичный амин – диэтиламин. Наименьшими оснóвными свойствами в этом ряду обладает этиламин.

Почему третичный амин, имея три алкильные группы, уступает по основности вторичному?

При взаимодействии с кислотами (а именно так в первую очередь и проявляют себя основания) образующиеся катионы гидратируются: в случае третичных аминов возникают стерические (пространственные) затруднения.

Ароматические и алифатические амины отличаются по основности между собой также, как спирты и фенолы по кислотности. Анилин слабее метиламина в 10^6 раз благодаря проявлению положительного мезомерного эффекта амино-группы: электронная пара атома азота участвует в сопряжении с π-системой бензольного кольца, что приводит к снижению основности ароматического амина:



Появление акцепторных заместителей в бензольном кольце уменьшает основность ароматического амина. Например, *орто*-нитроанилин уступает по основности анилину в 50 000 раз.

А вот *трифениламин* – твёрдое кристаллическое вещество, используемое в синтезе красителей, – вследствие *p*-,π-сопряжения вообще не способен давать стабильных солей даже с такими сильными минеральными кислотами, как соляная, серная, азотная:

N

трифениламин

Наличие в органическом соединении аминогруппы не всегда свидетельствует о проявлении данным веществом оснóвного характера. Примером могут служить *амиды*.

У амидов основные свойства ослаблены по сравнению с аминами, что обусловлено сопряжением неподелённой пары электронов атома азота с π-электронами карбонильной группы: электронная плотность смещена к атому кислорода группы C=O и способность атома азота к *протонированию* (присоединению H^+) резко снижается:

$$R-\overset{\delta^+}{C}\begin{matrix}\overset{\delta^-}{\nearrow O}\\ \searrow \ddot{N}H_2\end{matrix}$$

При взаимодействии с сильными кислотами амиды протонируются по атому кислорода, а не азота.

Основные выводы

1. Атом азота в аминах находится в состоянии *sp^3-гибридизации* и имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей.
2. Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак и ароматические амины.
3. Наличие неподелённой пары электронов обусловливает свойства аминов как *органических оснований*.
4. У амидов оснóвные свойства ослаблены по сравнению с аминами, что обусловлено сопряжением неподелённой пары электронов атома азота с π-электронами карбонильной группы.

Ключевые понятия. Органические основания • Основность аминов • Амиды

Вопросы и задания

◇ **1.** Составьте формулы следующих веществ:
а) диэтиламина;
б) *втор*-бутиламина;
в) *п*-нитроанилина;
г) изобутилфениламина.

◇ **2.** Всегда ли по наличию аминогруппы в молекуле органического соединения его можно отнести к классу аминов? Свой ответ аргументируйте.

❖ **3.** Органические амины являются основаниями Льюиса. Что это означает? Какие другие определения оснований вы знаете?

❖ **4.** Расположите следующие вещества по возрастанию силы основания: анилин, аммиак, метиламин, изопропиламин, пропиламин, *п*-нитроанилин. Ответ мотивируйте.

❖ **5.** Расположите вещества в порядке усиления оснóвных свойств:
а) аммиак, этиламин, анилин;

б) *о*-толуидин, анилин, *п*-нитроанилин, аммиак, гидроксид натрия, метиламин.

❖ **6.** Почему амиды, несмотря на наличие в их молекулах аминогруппы, не обладают осно́вными свойствами?

❖ **7.** При сгорании 5,64 г органического вещества, состоящего из углерода, водорода и азота, образовалось 3,84 г воды и 15,94 г оксида углерода (IV). Определите молекулярную формулу вещества.

§ 56. Химические свойства аминов. Синтезы на основе аммиака

Поскольку амины являются органическими основаниями, для них характерны свойства оснований.

Осно́вные свойства аминов

Взаимодействие с водой. При растворении в воде амины подобно аммиаку частично с ней взаимодействуют с образованием гидроксидов:

$$CH_3{-}NH_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{гидроксид метиламмония}}{[CH_3{-}NH_3]^+OH^-}$$

Будучи *слабыми основаниями*, гидроксиды аминов частично диссоциируют; их водные растворы имеют слабощелочную реакцию и изменяют окраску индикаторов.

Взаимодействие с кислотами. Амины образуют соли с органическими и неорганическими кислотами, например с хлороводородной кислотой:

$$(CH_3)_2NH + HCl \rightarrow \underset{\text{хлорид диметиламмония}}{[(CH_3)_2NH_2]^+Cl^-}$$

Соли аминов — твёрдые вещества, хорошо растворимые в воде.

Ароматические амины, являясь более слабыми основаниями, чем алифатические, реагируют с кислотами менее активно. Не растворяясь в воде, анилин растворяется в водном растворе минеральных кислот:

$$C_6H_5{-}\ddot{N}H_2 + HCl \longrightarrow \underset{\text{хлорид фениламмония}}{[C_6H_5{-}\overset{+}{N}H_3]\overset{-}{Cl}}$$

При действии щелочей свободное основание вновь вытесняется из солей, например при действии гидроксида натрия:

$$[C_6H_5-\overset{+}{N}H_3]\overset{-}{Cl} + NaOH \longrightarrow C_6H_5-NH_2 + NaCl$$

анилин

Способность анилина реагировать с минеральными кислотами может быть использована для отделения его от продуктов окисления.

Отношение анилина к индикаторам. В стакан наливаем 100 мл воды и 1 мл анилина. Раствор тщательно перемешиваем стеклянной палочкой. Анилин почти не растворяется в воде. Отливаем половину смеси в другой стакан. В один стакан добавляем несколько капель фенолфталеина, а в другой – лакмуса. Окраска индикаторов не изменяется. Анилин – *слабое* основание.

Взаимодействие анилина с кислотами. В пробирку наливаем 5 мл анилина и такой же объём концентрированной соляной кислоты. Происходит экзотермическая реакция (пробирка нагревается). Охлаждаем пробирку в струе холодной воды. Выделяются кристаллы соли. Растворяем соль в небольшом количестве воды (воду добавляем постепенно небольшими порциями и встряхиваем пробирку). Если остался непрореагировавший анилин, отделяем от него раствор и к раствору соли добавляем концентрированный раствор гидроксида натрия. Выделяется свободный анилин. Опыт иллюстрирует основные свойства анилина.

Реакция алкилирования аминов. Взаимодействие аминов с алкилгалогенидами приводит к образованию вторичных и третичных аминов из первичных. Выделяющийся галогеноводород связывают избытком амина:

$$C_6H_5-NH_2 \xrightarrow[-\,HCl]{C_2H_5Cl} C_6H_5-NH-C_2H_5 \xrightarrow[-\,HCl]{C_2H_5Cl} C_6H_5-N(C_2H_5)_2$$

N-этиланилин N,N-диэтиланилин

Третичные амины могут реагировать с алкилгалогенидами с образованием *четвертичных аммониевых солей*:

$$(CH_3)_3N + CH_3Br \rightarrow [(CH_3)_4\overset{+}{N}]\overset{-}{Br}$$

бромид тетраметиламмония

Горение. Амины окисляются кислородом при нагревании:

$$4CH_3NH_2 + 9O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2N_2 + 10H_2O$$

Реакции электрофильного замещения ароматических аминов

Наличие бензольного кольца, при котором непосредственно расположена аминогруппа, снижает основность анилина по сравнению с аммиаком и алифатическими аминами за счёт положительного мезомерного (+*M*) эффекта (*p*-,π-сопряжение). С другой стороны, наличие донорного заместителя в бензольном кольце — аминогруппы — изменяет реакционную способность последнего. В цикле происходит перераспределение электронной плотности, которая максимальна в *орто*- и *пара*-положениях. Именно сюда и направляется атака электрофильного реагента:

$$C_6H_5 \curvearrowleft \ddot{N}H_2$$

Так, анилин легко (при комнатной температуре, без катализатора) реагирует с бромной водой с образованием жёлтого осадка 2,4,6-триброманилина:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \longrightarrow 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2 \downarrow + 3HBr$$

Взаимодействие анилина с бромной водой. В демонстрационную пробирку наливаем 10 мл воды и 1 мл анилина. Пробирку встряхиваем и затем по каплям добавляем в неё бромную воду до образования осадка 2,4,6-триброманилина. Для проведения опыта необходимо, чтобы растворы анилина и брома были достаточно концентрированными.

Взаимодействие аминов с азотистой кислотой. Важнейшей реакцией, позволяющей отличить первичные, вторичные и третичные амины, является взаимодействие аминов с азотистой кислотой. Неустойчивая азотистая кислота генерируется в присутствии соответствующего амина действием соляной кислоты на нитрит натрия при температуре 0–10 °С:

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HONO + NaCl$$

Первичные алифатические амины в этой реакции образуют спирты. Реакция сопровождается количественным выделением азота. Образующиеся на промежуточном этапе алифатические соли диазония крайне неустойчивы и легко разлагаются:

$$R{-}NH_2 + NaNO_2 + HCl \rightarrow \underset{\text{соль диазония}}{[RNH_2]^+Cl^-} \rightarrow R{-}OH + N_2$$

Вторичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют нитрозоамины:

$$\underset{\text{вторичный амин}}{\overset{R}{\underset{R'}{>}}NH} \xrightarrow[-NaCl \\ -H_2O]{NaNO_2 + HCl} \underset{\text{нитрозоамин}}{\overset{R}{\underset{R'}{>}}N-N=O}$$

Третичные алифатические амины реагируют с азотистой кислотой с образованием неустойчивых солей.

Первичные *ароматические* амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют соли диазония:

$$C_6H_5-[N^+\equiv N]\,Cl^-$$

Синтезы на основе солей диазония. Соли диазония используют сразу же после их получения, так как даже при низких температурах они медленно разлагаются. Они являются важнейшими исходными соединениями для синтеза новых органических азотсодержащих соединений: азосоединений *(реакции, идущие с сохранением азота, так называемые реакции азосочетания)*. Примером такой реакции является синтез *азобензола* по схеме:

$$[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]\,Cl^- \xrightarrow[-N_2 \\ -HCl]{+\,C_6H_6} \underset{\text{азобензол}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5}$$

Новые функциональные производные бензола, где введённый заместитель располагается у того же углеродного атома, с которым была соединена аминогруппа, синтезируют с помощью *реакций, идущих с отщеплением азота*:

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv N \begin{cases} \xrightarrow[-N_2]{CuX} C_6H_5-X \quad X\text{: Cl, Br, CN} \\ \xrightarrow[-N_2]{I^-} C_6H_5-I \\ \xrightarrow[-N_2,\ -BF_3]{HBF_4} C_6H_5-F \\ \xrightarrow[-N_2]{H_2O} C_6H_5-OH \\ \xrightarrow[-N_2,\ -H_3PO_4]{H_3PO_3} C_6H_5-H \end{cases} \qquad (1)$$

Образование амидов. В качестве ацилирующего агента можно использовать и ангидрид кислоты:

$$C_6H_5{-}NH + \begin{matrix} CH_3{-}C{=}O \\ \quad\;\; O \\ CH_3{-}C{=}O \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}CH_3 + CH_3COOH$$

уксусный ангидрид — ацетанилид

Ацетанилид является одним из первых синтетических лекарственных препаратов.

Амидом является и **мочевина** – полный амид угольной кислоты. Приведём для сравнения формулы угольной кислоты и мочевины:

$$HO{-}C\begin{matrix}{=}O \\ {-}OH\end{matrix} \qquad\qquad H_2N{-}C\begin{matrix}{=}O \\ {-}NH_2\end{matrix}$$

угольная кислота — мочевина

Шерсть и **шёлк** – полиамидные материалы, образовавшиеся в процессе реакции поликонденсации. Полимерные молекулы этих веществ содержат многократно повторяющийся фрагмент –CO–NH–.

Если в реакцию поликонденсации ввести 1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин) и гександикарбоновую кислоту (адипиновая кислота), то полученный полимер будет называться **найлон-6,6** (по числу атомов углерода в каждом мономере):

$$nH_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + nHOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow (-NH{-}(CH_2)_6{-}\boxed{NH{-}CO}{-}(CH_2)_4{-}CO{-})_n + 2nH_2O$$

найлон-6,6

Синтезы на основе анилина

Анилин – важнейший продукт химической промышленности. Производство анилина позволило решить проблему синтеза красителей, заменивших собой дорогие, а иногда и недоступные – природные. Анилин является исходным веществом для синтеза сульфаниловой кислоты и лекарственных препаратов: сульфаниламида и его производных – *сульфаниламидных препаратов* (рис. 62). Впервые сульфаниламид был синтезирован в 1908 г., а в 1936 г. появились сообщения о его способности излечивать различные инфекционные заболевания.



Рис. 62. Сульфаниламидные лекарственные препараты

Производное анилина – *пара*-аминобензойная кислота необходима микроорганизмам для синтеза более сложного вещества – **фолиевой кислоты**:

$H_2N-C_6H_4-COOH$

п-аминобензойная кислота

$H_2N-C_6H_4-SO_2OH$

сульфаниловая кислота

OH, N, N, H_2N, N, N — $CH_2-HN-C_6H_4-C(=O)-NH-CH(COOH)-CH_2-CH_2-COOH$

производное птеридина

остаток ПАБК (*п*-аминобензойной кислоты)

остаток глутаминовой кислоты

фолиевая кислота

Животные клетки сами не синтезируют фолиевую кислоту, однако она является необходимым веществом в их жизнедеятельности. Сульфаниловая кислота, высвобождающаяся в результате приёма сульфаниламидных препаратов, конкурирует с *п*-аминобензойной кислотой за включение в молекулу фолиевой кислоты. Структура сульфаниловой кислоты близка к структуре *п*-аминобензойной кислоты.

К сульфаниламидным препаратам относят такие лекарственные вещества, как норсульфазол, бисептол и др.

Первый синтетический краситель (см. рис. 63) был получен восемнадцатилетним сотрудником лаборатории Августа Гофмана (Королевский химический колледж, Лондон) Уильямом Перкиным (1856 г.) на основе анилина, который извлекался из каменноугольной смолы. Нагревая смесь анилина и толуидина с дихроматом калия и серной кислотой, Перкин получил массу пурпурного оттенка. Французские красильщики дали ему имя «мовеин» – сиреневый (от франц. *mauve* – «мальва», цветок мальвы), а десятилетие, в течение которого мовеин утверждал себя, вошло в историю химии красителей, как «сиреневое десятилетие».

«Короля красителей» – синюю краску **индиго** – добывали из кустарника индигоноса *(Indigofera)*, распространённого на острове Ява, в Индии и Натале (Южная Африка). Этот краситель в Европе был известен очень давно. Одежды, окрашенные индиго, обнаруживали на египетских мумиях. Поиск связи между строением индиго и его цветом заинтересовал Наполеона. Будучи первым консулом Франции, он объявил конкурс на лучший вариант синтеза заменителя индиго, обещая премию в размере миллиона франков. Однако проектов не последовало. Значительно позже индиго был синтезирован немецким химиком Байером. На разработку синтеза индиго ушло

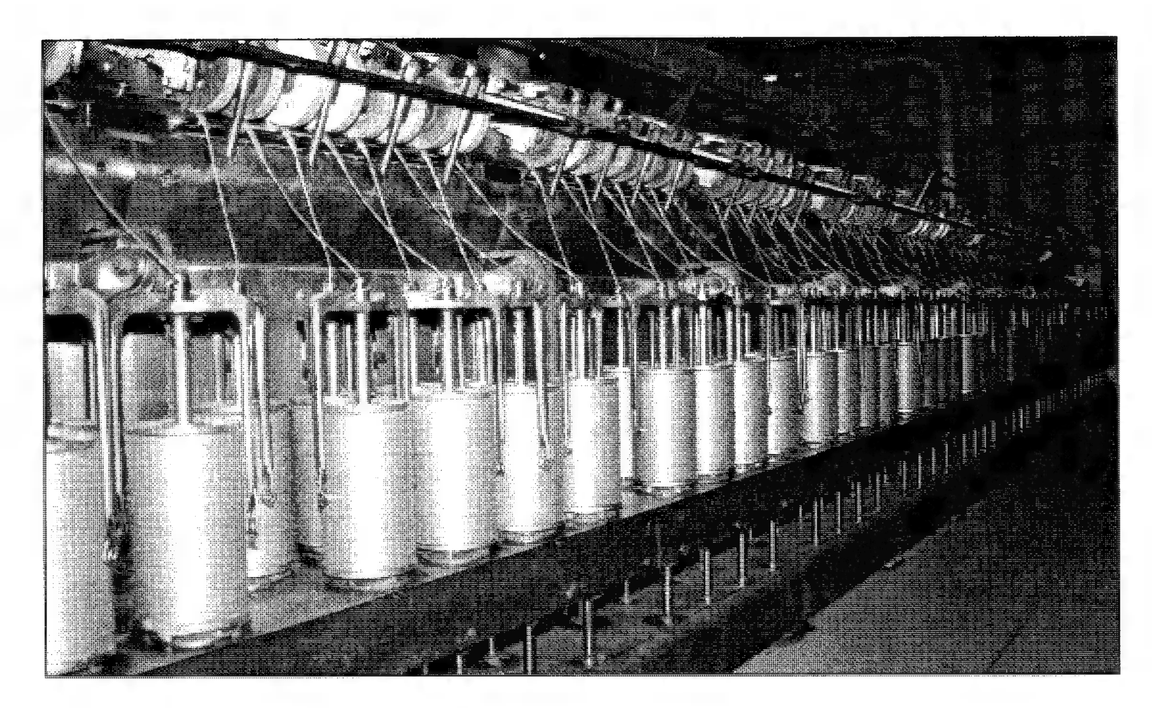


Рис. 63. Анилиновые красители применяются для окрашивания нитей и тканей

более 10 лет. В 1905 г. А. Байер за это исследование был удостоен Нобелевской премии по химии.

В древности особым почтением пользовался так называемый **тирский пурпур**. Окрашенные им ткани предназначались исключительно для царских семей. А получали этот ценнейший краситель из моллюска *(Murex blandaris)*, обитавшего вдоль всего юго-восточного побережья Средиземного моря и обнаруженного впервые вблизи острова Тир. Из восьми тысяч моллюсков извлекали 1 г драгоценного пурпура.

индиго

тирский пурпур

Основные выводы

1. *Алифатические амины* реагируют с кислотами и алкилгалогенидами.
2. Химические свойства анилина обусловлены наличием аминогруппы (оснóвные свойства) и бензольного кольца (реакции электрофильного замещения).
3. Реакция с азотистой кислотой позволяет отличить *первичные, вторичные* и *третичные амины.*
4. При взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой образуются *соли диазония*, используемые для получения новых функциональных производных бензола.

5. При взаимодействии аминов с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот образуются амиды, широко используемые в медицине и промышленности (волокна, полимерные материалы, лекарственные препараты).

Ключевые понятия. Оснóвные свойства аминов • Синтезы на основе анилина

Вопросы и задания

◇ **1.** Как очистить анилин от примеси нитробензола?

◇ **2.** Какая реакция позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины?

◆ **3.** Определите структурную формулу соединения, имеющего состав $C_5H_{13}N$, если при взаимодействии его с азотистой кислотой образуется вещество состава $C_5H_{12}O$. При окислении последнего получается соединение с общей формулой $C_5H_{10}O_2$, которое после обработки металлическим натрием и сплавлением полученного продукта с гидроксидом натрия превращается в изобутан. Напишите уравнения реакций.

◆ **4.** Препарат *сальбутамол* используется для ликвидации приступа удушья при бронхиальной астме. Его формула

HO H

HO—CH_2 C

CH_2—NH—$C(CH_3)_3$

HO

сальбутамол

Какие функциональные группы входят в состав молекулы этого соединения? Напишите 1–2 реакции, характеризующие химические свойства сальбутамола с участием этих функциональных групп.

◇ **5.** Рассмотрите проблему взаимного влияния атомов в молекулах на примере анилина.

❖ **6.** Осуществите цепочку превращений:

а) $CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2$;

б) $CH_4 \rightarrow CH_3Cl$ —
→ $H_3C{-}NH_2 \rightarrow CH_3{-}NH{-}CH_3 \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]HSO_4$
→ $C_6H_5{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5{-}CH_2Cl \rightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2$

❖ **7.** Смешали 10 л газообразного метиламина и 10 г хлороводорода. Какой газ останется в избытке и каков его объём после реакции в тех же условиях?

◆ **8.** Предложите метод разделения следующей смеси органических веществ, выделив каждое в индивидуальном виде: фенол, анилин, бензойная кислота, *n*-толуидин, нитробензол. Составьте план этого эксперимента и обоснуйте его.

◆ **9.** Смесь фенола и анилина полностью прореагировала с 40 г 5%-го раствора гидроксида натрия. Такая же масса этой смеси может прореагировать с бромной водой, содержащей 72 г брома. Определить массы фенола и анилина в исходной смеси.

Глава 11

Аминокислоты. Белки

§ 57. Изомерия, особенности номенклатуры и строения аминокислот

Аминокислоты играют исключительно важную роль в живых организмах, участвуя в обмене веществ, являются источниками синтеза многих биологически активных соединений, используются в медицине, в животноводстве и т. д.

***Аминокислоты* — это бифункциональные органические соединения, молекулы которых содержат карбоксильную группу —СООН и аминогруппы —NH_2.**

Карбоксильная группа обусловливает *кислотные* свойства аминокислот, а аминогруппа — *осно́вные*.

Названия аминокислот образуются от названий соответствующих карбоновых кислот. Положение аминогруппы и других заместителей может быть указано:

- цифрой, обозначающей номер углеродного атома в главной цепи. Так получается название по международной номенклатуре (ИЮПАК);
- буквой греческого алфавита, соответствующей положению аминогруппы или другого заместителя по отношению к карбоксильной группе. Отсчет идет от углеродного атома, ближайшего к карбоксильной группе: α-положение — 2-й атом углерода, β-положение — 3-й, γ-положение — 4-й и т. д.

$$\overset{\gamma}{\overset{4}{CH_2}}(NH_2)-\overset{\beta}{\overset{3}{CH_2}}-\overset{\alpha}{\overset{2}{CH_2}}-\overset{1}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

4-аминобутановая кислота
(γ-аминомасляная)

γ-Аминомасляная кислота (ГАМК) является одним из тормозных нейромедиаторов в центральной нервной системе: ГАМК ингибирует процесс передачи нервных импульсов. Простейшей аминокислотой является 2-аминоэтановая (α-аминоуксусная, глицин):

$$H_2N-CH_2-COOH$$

Изомерия аминокислот

Аминокислотам присущи следующие типы изомерии: структурная и пространственная (стерео-).

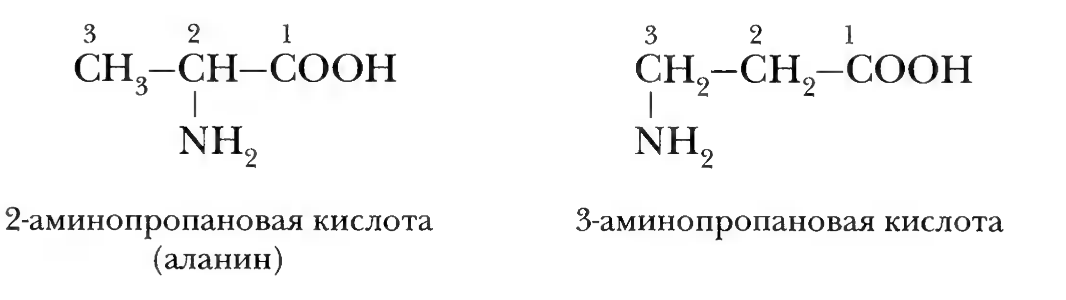
Структурная изомерия

1. *Изомерия углеродного скелета.*

$$\begin{array}{ll} \alpha & \\ CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH & \end{array} \qquad \begin{array}{l} \alpha \\ CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \end{array}$$

лейцин изолейцин

2. *Изомерия положения аминогруппы.*



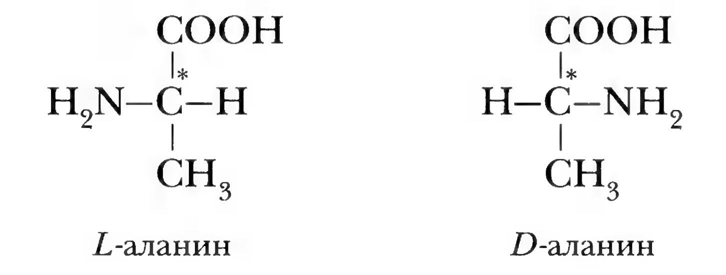
2-аминопропановая кислота (аланин) 3-аминопропановая кислота

3. *Межклассовая изомерия* (аминокислоты изомерны нитросоединениям).

H_2N-CH_2-COOH аминоуксусная кислота $CH_3-CH_2-NO_2$ нитроэтан

Пространственная изомерия

4. *Оптическая изомерия.* Например, в молекуле аланина один асимметрический атом углерода, следовательно, могут быть два энантиомера.



L-аланин *D*-аланин

Классификация аминокислот

В основу классификации аминокислот положены различные признаки. Рассмотрим некоторые примеры классификаций.

По положению аминогруппы различают α-, β-, γ- и другие аминокислоты. Например:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$$

α-аминомасляная кислота

$$H_3C{-}CH(NH_2){-}CH_2{-}COOH$$

β-аминомасляная кислота

$$H_2C(NH_2){-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

γ-аминомасляная кислота

По природе углеводородного радикала известны алифатические, ароматические, гетероциклические аминокислоты. Приведём примеры некоторых из них:



лейцин   фенилаланин   триптофан

По числу карбоксильных групп могут быть моно- и дикарбоновые аминокислоты:

Монокарбоновая кислота

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(NH_2){-}COOH$$

валин

Дикарбоновая кислота

$$HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$$

глутаминовая кислота

По числу аминогрупп – моноаминокислоты, диаминокислоты. Например:

Моноаминокислота

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(NH_2){-}COOH$$

валин

Диаминокислота

$$HOO{-}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$$

лизин

Молекулы аминокислот могут также содержать группы –OH (гидроксиаминокислоты, например, треонин, серин), –SH (например, цистеин) группы:

$$H_2N-\underset{\underset{\boxed{OH}}{|}}{\underset{|}{CH_2}}\hspace{-2.2em}\overset{}{CH}-COOH \qquad H_2N-\underset{\underset{\boxed{SH}}{|}}{\underset{|}{CH_2}}\hspace{-2.2em}CH-COOH$$

серин цистеин

α-Аминокислоты

В природных объектах обнаружено до 150 различных аминокислот. Из них в состав пептидов и белков входит примерно 20 наиболее часто встречающихся α-аминокислот, их называют *протеиногенными*, так как белки всех живых существ – от бактерии до человека – построены из одного и того же набора аминокислот. Такой «белковый алфавит» существует на Земле уже миллионы лет! Формулы и названия этих аминокислот приведены в таблице 16.

Таблица 16. Важнейшие аминокислоты и их кислотно-осно́вные характеристики

Название	**Формула**	**Сокращение**	**pI**[1]	**Дата открытия и его автор, источник получения**
1	**2**	**3**	**4**	**5**
α-Аминокислоты с неполярным (гидрофобным) заместителем R				
Аланин	$H_3C-CH(NH_2)-C(=O)OH$	Ала, Ala	6,0	1888 г., Т. Вейль. *Фиброин шёлка*
Валин	$H_2N-CH(CH(CH_3)_2)-C(=O)OH$	Вал, Val	6,0	1901 г., Э. Фишер. *Казеин*

[1] pI – изоэлектрическая точка – значение pH, при котором аминокислота является биполярным ионом, т. е. имеет нейтральный характер. Более подробно об этом можно узнать на с. 342.

1	2	3	4	5
α-Аминокислоты с неполярным (гидрофобным) заместителем R				
Лейцин	$H_2N-CH(CH_2-CH(CH_3)_2)-COOH$	Лей, Leu	6,0	1820 г., А. Браконно. *Мышечные волокна*
Изолейцин	$H_2N-CH(CH(CH_3)-CH_2-CH_3)-COOH$	Иле, Ile	6,1	1904 г., Ф. Эрлих. *Фибрин*
Пролин	пирролидин-2-карбоновая кислота (HN, C(=O)–OH)	Про, Pro	6,3	1901 г., Э. Фишер. *Казеин молока*
Фенил-аланин	$H_2N-CH(CH_2-C_6H_5)-COOH$	Фен, Phe	5,5	1881 г., Э. Шульце, И. Барбьери. *Ростки люпина*
Триптофан	$H_2N-CH(CH_2-\text{индолил})-COOH$ (HN)	Трп, Trp	5,9	1902 г., Ф. Гопкинс, Д. Кол. *Казеин*

1	2	3	4	5
Метионин	$H_2N{-}CH(CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3){-}C{\lt}^{O}_{OH}$	Мет, Met	5,8	1922 г., Д. Мёллер. *Казеин*
α-Аминокислоты с полярным (гидрофильным) заместителем R				
Глицин	$H_2N{-}CH_2{-}C{\lt}^{O}_{OH}$	Гли, Gly	6,0	1820 г., А. Браконно. *Желатин*
Серин	$H_2N{-}CH(CH_2OH){-}C{\lt}^{O}_{OH}$	Сер, Ser	5,7	1865 г., Э. Крамер. *Шёлк*
Треонин	$H_2N{-}CH(CH(OH){-}CH_3){-}C{\lt}^{O}_{OH}$	Тре, Thr	6,5	1925 г., С. Шрайвер и др. *Белки овса*
Аспарагин	$H_2N{-}CH(CH_2{-}C(=O){-}NH_2){-}C{\lt}^{O}_{OH}$	Асн, Asn	5,4	1806 г., П. Робике. *Животные белки*

1	2	3	4	5
Глутамин	$H_2N-CH(CH_2-CH_2-C(=O)-NH_2)-COOH$	Глн, Gln	5,7	1866 г., Г. Риттхаузен. *Растительные белки*
Аминокислоты с преобладанием кислотных свойств				
Аспарагиновая кислота	$H_2N-CH(CH_2-COOH)-COOH$	Асп, Asp	3,0	1868 г., Г. Риттхаузен. *Ростки спаржи*
Глутаминовая кислота	$H_2N-CH((CH_2)_2-COOH)-COOH$	Глу, Glu	3,2	1866 г., Г. Риттхаузен. *Растительные белки*
Цистеин	$H_2N-CH(CH_2-SH)-COOH$	Цис, Cys	5,0	1901 г., Г. Эмбден. *Яичный белок*
Тирозин	$H_2N-CH(CH_2-C_6H_4-OH)-COOH$	Тир, Tyr	5,7	1848 г., Ф. Бопп. *Казеин*

1	2	3	4	5
Аминокислоты с преобладанием осно́вных свойств				
Лизин	$H_2N-CH(-(CH_2)_4-NH_2)-C(=O)OH$	Лиз, Lys	9,8	1889 г., Э. Дрексель. *Казеин*
Аргинин	$H_2N-CH(-CH_2-CH_2-CH_2-NH-C(=NH)-NH_2)-C(=O)OH$	Арг, Arg	10,8	1895 г., С. Гедин. *Вещество рога*
Гистидин	$C_3H_3N_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ (имидазольное кольцо, N–H)	Гис, His	7,6	1896 г., А. Кессель, С. Гедин. *Стурин, гистоны*[1]

Тривиальные названия α-аминокислот в основном обусловлены названием исходных материалов, из которых они впервые были выделены. Например, аспарагин (от лат. *asparagus* – «спаржа»), серин (от греч. *seros* – «шелковичный червь»), тирозин (от греч. *tyros* – «сыр»), цистин и цистеин (от греч. *cystis* – «мочевой пузырь») и т. д.

В общем виде структурная формула α-аминокислоты следующая:

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

[1] Гистоны – белки, участвующие в регуляции активности генома. Это белки клеточных ядер.

R – заместитель (боковой радикал) – может быть полярным или неполярным.

Во всех (кроме глицина) природных α-аминокислотах α-углеродный атом – асимметрический, соединён с четырьмя различными заместителями, причём у большинства этих соединений (кроме изолейцина и треонина) имеется только один хиральный центр. Поэтому они существуют в виде двух оптических изомеров – *D*- и *L*-энантоимеров:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H_2N-\overset{*}{C}-H \\ | \\ R \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-\overset{*}{C}-NH_2 \\ | \\ R \end{array}$$

аминокислота *L*-ряда   аминокислота *D*-ряда

В отличие от углеводов почти все природные аминокислоты имеют *L*-форму. Интересно отметить, что многие *L*-аминокислоты имеют сладкий вкус, а *D*-аминокислоты – горькие или безвкусные.

Основным источником аминокислот для живого организма являются пищевые белки. Не все из перечисленных здесь α-аминокислот могут синтезироваться в организме и поэтому обязательно должны поступать с пищей. Такие аминокислоты называются *незаменимыми*. У каждого вида живых организмов свои биохимические особенности, поэтому и свой конкретный набор незаменимых аминокислот. Для человеческого организма незаменимыми являются: *валин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан, фенилаланин* (см. табл. 16).

Дети до 6 лет должны обязательно получать с пищей две аминокислоты: аргинин и гистидин.

Животные белки обычно богаче незаменимыми аминокислотами, чем растительные. Наилучший источник незаменимых аминокислот – яйца и молоко. Среди источников растительных белков полный и сбалансированный набор незаменимых аминокислот содержат хлеб, арахисовое масло и особенно рис.

Аминокислоты — амфотерные органические соединения

В молекулах аминокислот содержатся одновременно группы, обладающие *кислотными* и *оснóвными* свойствами.

Можно предположить, что аминокислотам должны быть присущи как свойства аминов, так и карбоновых кислот. Кроме того, аминокислоты должны обладать свойствами, которых нет у перечисленных классов веществ в отдельности. Так ли это в действительности?

Рассмотрим несколько интересных фактов. Сопоставим температуры плавления аминов, карбоновых кислот и аминокислот с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле. Видно, что значения температур плавления

аминокислот намного выше. Если низшие амины — при обычных условиях газы, карбоновые кислоты — жидкости, то аминокислоты — твёрдые вещества.

Водные растворы аминокислот являются электролитами. При этом pH водных растворов аминокислот близок к нейтральному. Константы диссоциации аминокислот намного ниже, чем константы диссоциации аминов и карбоновых кислот.

Как это можно объяснить?

При диссоциации карбоксильной группы аминокислоты катон водорода мигрирует к осно́вному центру — аминогруппе с образованием *биполярного иона*, что показано на следующей схеме:

$$H_2\ddot{N}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

Биполярный ион носит также название *цвиттер-иона* (от нем. *zwitter* — «двуполый», «гибридный»). Вот почему аминокислоты являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления: в узлах кристаллических решеток аминокислот находятся ионы.

Основные выводы

1. Аминокислоты — вещества, в молекулах которых одновременно присутствуют кислотные $-COOH$ и осно́вные $-NH_2$ группы.
2. Аминокислотам присущи следующие виды изомерии: углеродного скелета, положения аминогруппы, межклассовая изомерия (они изомерны нитросоединениям), оптическая изомерия (кроме глицина).
3. В растворах аминокисло́ты находятся в виде биполярных ионов.

Ключевые понятия. Аминокислоты • Незаменимые аминокислоты • Биполярный ион

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите возможные структурные формулы аминокислот состава $C_5H_{11}O_2N$. Дайте названия аминокислотам по международной номенклатуре. Найдите среди этих изомеров протеиногенные аминокислоты и дайте им тривиальные названия.

◇ **2.** По каким критериям можно классифицировать аминокислоты? Приведите конкретные примеры.

❖ **3.** γ-Аминомасляная кислота является нейромедиатором, вызывающим торможение нервных клеток мозга. В отличие от большинства α-аминокислот она не имеет *D*- и *L*-изомеров. Почему?

❖ **4.** Приведите структурные формулы аминокислот со следующими характеристиками:

– неполярные боковые цепи;
– полярные боковые цепи;
– первичная спиртовая группа в боковой цепи;
– вторичная спиртовая группа в боковой цепи.

Дайте названия этим аминокислотам.

◇ **5.** Составьте структурную формулу α-аминовалериановой кислоты. Напишите её молекулярную формулу. Составьте структурные формулы трёх её изомеров и дайте им названия.

◇ **6.** Известно, что в противоположность аминам аминокислоты являются нелетучими кристаллическими веществами, плавящимися с разложением при высоких температурах. Чем объясняется такое различие в физических свойствах этих соединений?

❖ **7.** Массовая доля кислорода в молекуле предельной монокарбоновой моноаминокислоты составляет 24,43 %. Выведите молекулярную формулу аминокислоты, составьте структурные формулы четырёх изомеров и дайте им названия.

◇ **8.** Приведите схему образования биполярного иона аминокислот: а) валина; б) серина.

§ 58. Свойства и способы получения аминокислот

Физические свойства

Особенности физических свойств аминокислот во многом обусловлены наличием биполярных ионов. Аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества со сравнительно высокими температурами плавления (200–300 °С). Большинство из них растворимо в воде.

Химические свойства

Химические свойства аминокислот обусловлены как наличием карбоксильной, так и аминогрупп (табл. 17).

Таблица 17. Некоторые из важнейших реакций аминокислот

Реакции с участием аминогруппы $-NH_2$	**Реакции с участием обеих функциональных групп**	**Реакции с участием карбоксильной группы** $-COOH$
Осно́вные свойства. Дезаминирование	Образование биполярных ионов. Образование пептидов	Кислотные свойства. Декарбоксилирование. Этерификация

Рассмотрим химические свойства аминокислот на примере α-аминокислот.

Кислотно-осно́вные свойства. Аминокислоты являются амфотерными органическими веществами: они реагируют как с кислотами, так и со щелочами:

$$\left[H_3\overset{+}{N}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}\right]\overset{-}{Cl} \xleftarrow{HCl} H_2N-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} H_2N-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix}$$

гидрохлорид аланина — аланин — натриевая соль аланина

При низких значениях pH (в кислой среде) аминокислоты существуют в виде катионов, а при высоких (в щелочной среде) — в виде анионов:

$$H_3\overset{+}{N}-CHR-COOH \xleftarrow{H^+} H_3\overset{+}{N}-CHR-COO^- \xrightarrow[-H_2O]{OH^-} H_2N-CHR-COO^-$$

Должно существовать и некоторое промежуточное значение pH, при котором аминокислота будет электронейтральной частицей — биполярным ионом. Это значение pH называют *изоэлектрической точкой* и обозначают pI. Значение изоэлектрической точки зависит от строения аминокислоты. Оно практически никогда не бывает равным 7 (нейтральная среда), так как карбоксильная группа в молекулах аминокислот сильнее проявляет кислотные свойства, чем аминогруппа — осно́вные. Значения pI для α-аминокислот приведены в таблице 16.

Декарбоксилирование аминокислот. α-Аминокислоты легко подвергаются реакции декарбоксилирования при кипячении их с известковой водой:

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[-CaCO_3,\ -H_2O]{Ca(OH)_2,\ t} R-CH_2-NH_2$$

При декарбоксилировании α-аминокислот в организме с участием ферментов — декарбоксилаз синтезируются амины, выполняющие важные биологические функции. Например, из аминокислоты гистидина образуется гистамин.

Этерификация аминокислот. Подобно карбоновым кислотам аминокислоты вступают в реакцию этерификации. Обычно её осуществляют действием сухого хлороводорода на смесь безводного спирта и аминокислоты:

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \underset{-H_2O}{\overset{HCl\ (сухой),\ C_2H_5OH}{\rightleftarrows}} R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O-CH_2CH_3\end{smallmatrix}$$

Дезаминирование аминокислот. Дезаминирование аминокислот является биологически важной реакцией. В результате дезаминирования образуются непредельные карбоновые кислоты *(внутримолекулярное дезаминирование)*. Рассмотрим это на примере дезаминирования аспарагиновой кислоты, которое происходит в организме под действием фермента:

$$HOOC{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH \xrightarrow[-\,NH_3]{\text{фермент}} HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH$$

аспарагиновая кислота — фумаровая кислота

Алкилирование аминокислот. В результате алкилирования аминокислот происходит замещение атомов водорода аминогруппы на алкильный радикал. Реакция проходит при взаимодействии с избытком алкилгалогенида:

$$H_2N{-}CH(R){-}COOH \xrightarrow[-\,HI]{CH_3I} CH_3{-}NH{-}CH(R){-}COOH$$

Ацилирование аминокислот. Ацилирование аминокислот используют как метод защиты аминогруппы при проведении реакций, в ходе которых должна быть затронута только карбоксильная группа. Ацилирующими реагентами могут быть галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот:

$$H_2N{-}CH(R){-}COOH \xrightarrow[-\,CH_3COOH]{(CH_3CO)_2O} CH_3{-}C(=O){-}NH{-}CH(R){-}COOH$$

Синтез пептидов

При *поликонденсации* аминокислот образуются ***пептиды***. В пептидах аминокислотные остатки соединены между собой *пептидными* (*амидными*) связями **–CO–NH–**.

Пептид, образованный двумя аминокислотами, называется *дипептид*, тремя – *трипептид*, четырьмя – *тетрапептид* и т. д. Название пептида образуется из названий исходных аминокислот: их перечисляют в той последовательности, в которой аминокислотные звенья соединены в молекуле пептида (с N-конца пептида), заменяя при этом окончание **-ан** на **-ил**. Название последней аминокислоты (на С-конце пептида) не меняется.

Приведём пример образования пептидов из аминокислот аланина и серина:

$$\underset{\text{аланин}}{H_2N{-}CH(CH_3){-}COOH} + \underset{\text{серин}}{H_2N{-}CH(CH_2OH){-}COOH} \xrightarrow[-\,H_2O]{\text{фермент}}$$

$$\xrightarrow[-\,H_2O]{\text{фермент}} H_2N{-}CH(CH_3){-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH{-}CH(CH_2OH){-}COOH$$

пептидная (амидная) группа

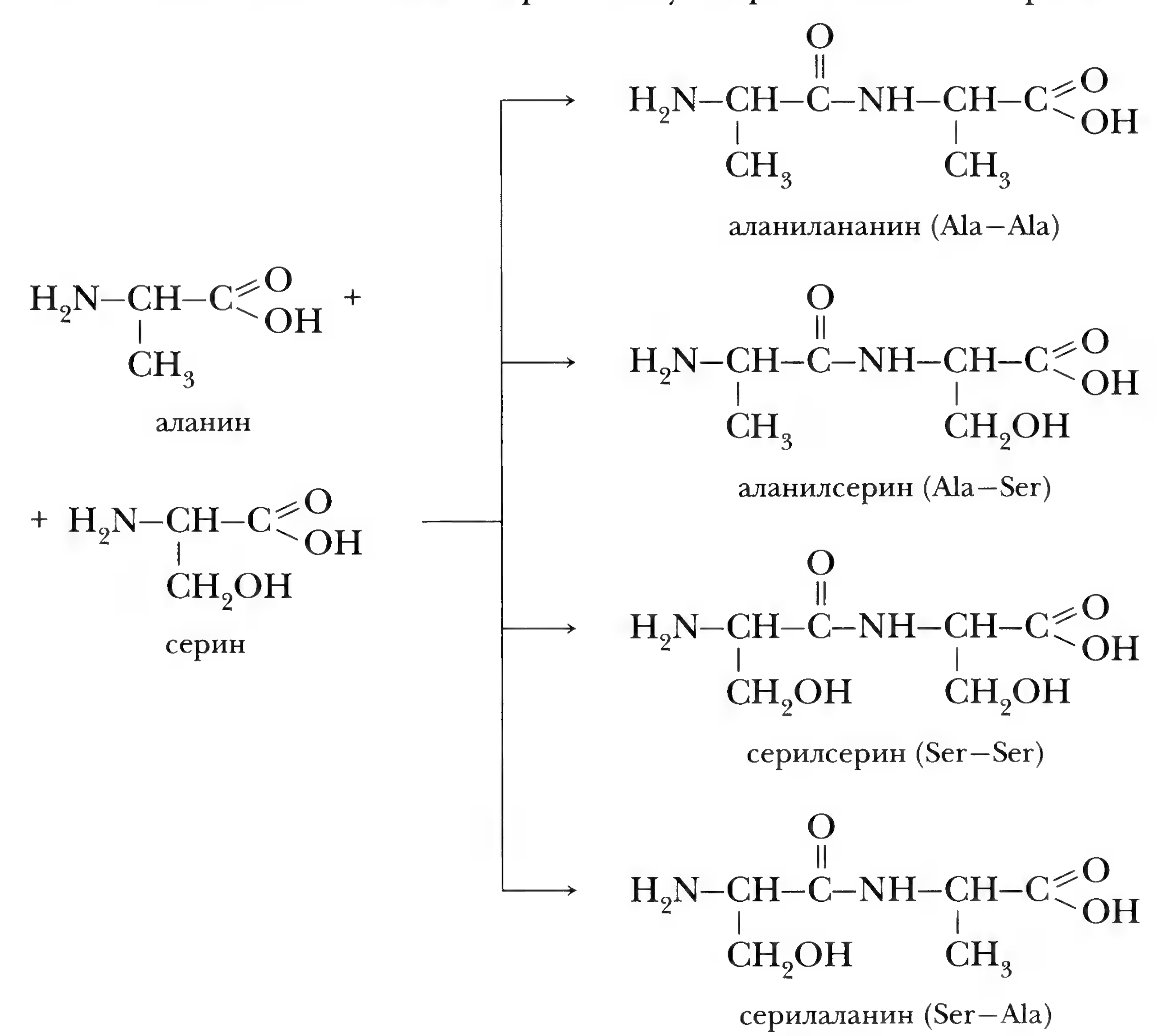
N-конец пептида

C-конец пептида

аланилсерин

Дипептид в рассмотренном нами примере называется *аланилсерин*. Его также можно сокращённо обозначить Ала–Сер (Ala–Ser).

На самом деле из аланина и серина могут образоваться ещё три дипептида:



Для направленного синтеза аланилсерина требуется заблокировать аминогруппу аланина, проведя предварительное ацилирование аланина:

$$\underset{CH_3}{\underset{|}{H_2N-CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}} \xrightarrow[-\,CH_3COOH]{(CH_3CO)_2O} CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-HN-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}$$

N-ацетилаланин

и (или) карбоксильную группу серина, проведя её этерификацию:

$$\underset{CH_2OH}{\underset{|}{H_2N-CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}} \underset{-\,H_2O}{\overset{HCl\ (сухой),\ C_2H_5OH}{\rightleftarrows}} \underset{CH_2OH}{\underset{|}{H_2N-CH}}-C\overset{O}{\underset{O-CH_2CH_3}{\lessgtr}}$$

серин — этиловый эфир серина

Затем осуществляют реакцию конденсации:

$$CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}} + H-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\underset{CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{O-C_2H_5}{\lessgtr}} \xrightarrow[-\,H_2O]{}$$

$$\xrightarrow[-\,H_2O]{} H_3C-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{O-C_2H_5}{\lessgtr}}$$

После получения пептида надо снять защиту:

$$H_3C-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{O-C_2H_5}{\lessgtr}} \overset{H_2O,\ OH^-}{\rightleftarrows}$$

$$\overset{H_2O,\ OH^-}{\rightleftarrows} H_2N-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}} + CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Защита обычно снимается щелочным гидролизом, в результате которого не разрушаются пептидные связи. Для блокирования С-концевых и N-конце-

вых групп предложено много разных защитных групп с последующими вариантами их удаления.

В 1963 г. американский химик Б. Меррифилд опубликовал **метод твёрдофазного синтеза пептида**, который приобрёл известность как *метод Меррифилда*. Он основан на присоединении блокируемой аминогруппы к носителю из синтетической смолы – хлорометилполистирола.

Принято различать низкомолекулярные пептиды *(олигопептиды)*, содержащие не более 10 аминокислотных остатков, и *полипептиды*, в состав которых входит до 100 аминокислотных остатков. Полипептиды с большей молекулярной массой называют белками. Молекулярная масса пептидов до 10 000, а белков – от 10 000 до нескольких миллионов. Термин «белок» применяют в тех случаях, когда число аминокислотных звеньев превышает 50.

Пептиды обладают широким спектром биологической активности. Они содержатся во всех живых организмах. К ним относят многие антибиотики, токсины. Некоторые из пептидов обладают гормональной активностью (инсулин, вазопрессин). Вазопрессин состоит из 9 аминокислотных остатков и участвует в регуляции минерального обмена и водного баланса.

Огромную роль в поддержании уровня сахара в крови выполняет гормон инсулин, вырабатываемый поджелудочной железой. Это – уже низкомолекулярный *белок*, образованный 51 аминокислотным остатком и состоящий из двух цепей, соединённых друг с другом дисульфидными мостиками (рис. 64).

В головном мозге содержится около 150 пептидов, называемых *нейропептидами*, регулирующими поведение человека и животных. Такие ощущения, как пищевое наслаждение, жажда, удовольствие, память, двигательная активность, сон и зимняя спячка, вызываются различными пептидами.

Многие нейротоксины ядовитых грибов, пчёл, змей, скорпионов и морских рыб имеют пептидно-белковую природу.

Получение аминокислот

В настоящее время производство аминокислот осуществляется в промышленных масштабах. Их используют как добавки в питательные растворы и лекарственные средства, применяют для синтеза пептидов.

Оптически активные аминокислоты выделяют из природных белков, получают микробиологическими и ферментативными методами. Достаточно большое место в производстве аминокислот занимают синтетические методы, хотя с их помощью получают рацемические смеси *D*- и *L*-аминокислот, а не чистые биологически активные энантиомеры. Рассмотрим два важных способа синтеза α-аминокислот.

1. Аммонолиз галогенопроизводных карбоновых кислот. Реакцию обычно проводят в присутствии карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ и при десятикратном избытке аммиака:

Первичная структура белка на примере молекулы инсулина

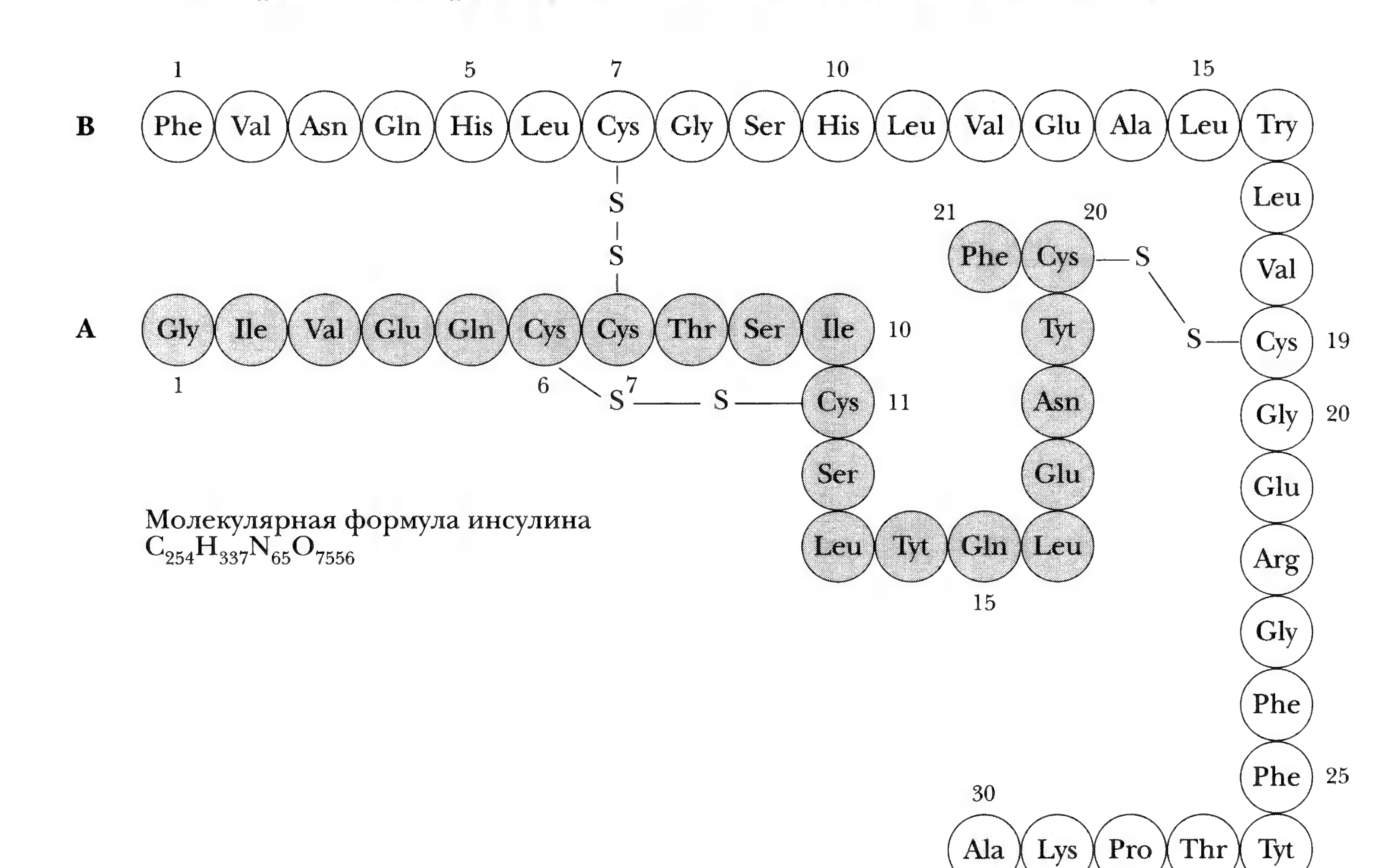


Рис. 64. Первичная структура белка на примере молекулы инсулина

$$R{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}C\begin{matrix}{\scriptstyle \nearrow} O\\ {\scriptstyle \searrow} OH\end{matrix} \xrightarrow[-\,NH_4Br]{3NH_3\ (\text{изб.})} R{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}C\begin{matrix}{\scriptstyle \nearrow} O\\ {\scriptstyle \searrow} ONH_4\end{matrix}$$

2. Циангидринный синтез. Соответствующий альдегид обрабатывают водным раствором смеси цианида калия и хлорида аммония *(метода Штреккера)*. Образующийся в результате реакции циангидрин претерпевает сначала замещение гидроксильной группы на аминогруппу, а затем гидролиз. Схема обсуждаемого процесса представлена ниже:

$$KCN + NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows HCN + NH_3 \cdot H_2O + KCl$$

$$R{-}C\begin{matrix}{\scriptstyle \nearrow} O\\ {\scriptstyle \searrow} H\end{matrix} \xrightarrow{+HCN} R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CN \xrightarrow{\text{гидролиз}} R{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}C\begin{matrix}{\scriptstyle \nearrow} O\\ {\scriptstyle \searrow} ONH_4\end{matrix} \xrightarrow{H^+} R{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}C\begin{matrix}{\scriptstyle \nearrow} O\\ {\scriptstyle \searrow} OH\end{matrix}$$

Основные выводы

1. Аминокислоты являются амфотерными органическими веществами, реагируя с кислотами и щелочами.
2. Аминокислоты вступают в реакции декарбоксилирования, этерификации, дезаминирования, алкилирования и ацилирования.
3. Аминокислоты можно получить аммонолизом галогенопроизводных карбоновых кислот, с помощью циангидринного синтеза из альдегидов.

Ключевые понятия. Аминокислоты • Пептиды • Аммонолиз • Циангидринный синтез

Именные реакции. Метод Штреккера

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите структурные формулы следующих аминокислот: глутаминовая кислота, тирозин, аспарагиновая кислота. Почему, в отличие от большинства аминокислот, они плохо растворяются в воде?

◇ **2.** Почему аминокислоты нелетучи, а продукты их этерификации – сложные эфиры – летучие вещества?

◇ **3.** Алкилированием глицина можно синтезировать бетаин (N,N-диметилглицин), который содержится в соке свёклы. Своё название он получил от лат. *Beta vulgaris* – «свёкла обыкновенная». Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно получить бетаин.

◇ **4.** Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерные свойства: а) лейцина; б) фенилаланина.

❖ **5.** В 1957 г. из мозга млекопитающих впервые были выделены пептиды, действие которых сходно с действием морфина: они обладают обезболи-

вающим действием, влияют на эмоциональное состояние. Эти пептиды были названы *энкефалинами*. Составьте формулы: а) лейцин – энкефалина: Тир–Гли–Гли–Фен–Лей; б) метионин–энкефалина: Тир–Гли–Гли–Фен–Мет.

❖ **6.** Сколько различных пептидов можно получить из трёх аминокислот: фенилаланина, тирозина и валина? Составьте формулы таких пептидов.

❖ **7.** В мышцах животного и человека дипептид карнозин, образованный β-аланином и гистидином, проявляет буферные свойства (способствует сохранению определённого значения pH). Составьте уравнение реакции синтеза карнозина (β-Ала–Гис) из исходных аминокислот.

❖ **8.** Глутатион – один из наиболее широко распространённых внутриклеточных пептидов. Он участвует в окислительно-восстановительных процессах в организме и активирует ферменты, расщепляющие белки, играет важную роль в переносе аминокислот через биологические мембраны. Составьте формулу глутатиона, если его состав выражается схемой: γ-Глу–Цис–Гли. Учтите, что в синтезе пептида участвует карбоксильная группа, образованная пятым углеродным атомом глутаминовой кислоты.

❖ **9.** Предложите способ синтеза:
а) хлорида глицина из целлюлозы;
б) натриевой соли аланина из сахарозы;
в) метилового эфира валина из β-метилмасляной кислоты.
Напишите уравнения соответствующих реакций, обозначьте условия их осуществления.

◇ **10.** Массовая доля кислорода в молекуле предельной монокарбоновой моноаминокислоты составляет 24,43 %. Выведите молекулярную формулу аминокислоты, составьте формулы четырёх изомеров и дайте им названия.

§ 59. Белки

Белки **– биоорганические полимеры, образованные аминокислотами; имеют строго определённые элементный состав и пространственную структуру.**

Белки являются полипептидами.

Белки также называют *протеинами* (от греч. *protos* – «первый», «главный»). Это название предложил в 1839 г. голландский биохимик Геррит Мульдер, подчеркнув тем самым огромное значение белков для организмов. Белки обладают уникальной способностью «распознавать» биоорганические молекулы и избирательно взаимодействовать как между собой, так и с другими соединениями – нуклеиновыми кислотами, углеводами и липидами.

Классификация белков

Классификацию белков можно проводить по различным критериям: по составу, строению, функциональным особенностям и т. д.

По составу белки подразделяют на **простые** *(протеины)* и **сложные** *(протеиды)*. Простые белки состоят только из макромолекул полипептидов. Это, например, такие белки, как *альбумины* и *глобулины*, которые содержатся в сыворотке крови, *гистоны* – белки, содержащиеся в клеточных ядрах.

В состав макромолекул сложных белков помимо полипептидной цепи входит ещё так называемая *простетическая группа*.

Например, *гемоглобин* состоит из глобина (полипептида) и гема – простетической группы. Гем – это сложное гетероциклическое соединение, в состав которого входит железо. Именно благодаря наличию ионов железа гемоглобин обладает способностью транспортировать кислород. Основные простетические группы различных белков приведены в таблице 18.

Таблица 18. Основные группы сложных белков и их представители

Название группы	Небелковый компонент	Представители группы
Хромопротеиды	Гем	Гемоглобин, миоглобин, гемоцианин, легоглобин
Липопротеиды	Липиды	Эндотоксины бактерий, тромбопластин, липопротеины вирусов
Гликопротеиды	Углеводы	Коллаген, муцины слюны, опсин сетчатки глаза
Фосфопротеиды	Фосфорная кислота	Казеин молока, вителлин яичного белка, ихтулин икры рыб
Металлопротеиды	Металлы	Гемэритрин и миоглобин, митохондрокупреин
Нуклеопротеиды	Нуклеиновые кислоты (ДНК или РНК)	Хроматин ядра, белки рибосом, белки вирусов

По строению белки подразделяют на *фибриллярные* и *глобулярные*. В макромолекуле глобулярного белка полипептидная цепь многократно изогнута и свёрнута, напоминая верёвочный клубок. Конкретная форма белковой молекулы определяется природой групп R в остатках аминокислот: более полярные группы R расположены

на внешней поверхности глобулы. Они обеспечивают растворимость белка в воде. Все ферменты представляют собой *глобулярные* белки, и их каталитическая способность определяется трёхмерным строением молекулы и расположением групп R относительно друг друга. Примером глобулярных белков могут быть: γ-глобулин, содержащийся в сыворотке крови, миоглобин, альбумин (яичный белок).

Фибриллярные белки образуют соединительные ткани живых организмов – сухожилия, костную и мышечную ткань, кожу, волосы и ногти. Цепи фибриллярных белков образуют спирали (напоминающие скрученную проволоку) или слои. Фибриллярные белки не растворимы в воде, а взаимодействия между соседними цепями обеспечивают им механическую прочность. Несколько параллельно расположенных и связанных между собой спиралей образуют фибриллу. Коллаген – белок, имеющийся в коже, сухожилиях и костях, – состоит из тройных спиралей, образованных тремя переплетающимися цепями, обеспечивая высокую прочность коллагенсодержащих структур. К числу фибриллярных белков относятся:

– *кератины* – белки, содержащиеся в шерсти, волосах и ногтях;
– *коллагены* – белки, содержащиеся в коже и в соединительных тканях;
– *фиброин* – белок, содержащийся в шёлке;
– *эластины* – белки, содержащиеся в лёгких, артериях и некоторых связках.

Строение и структура белков

В 1888 г. основатель русской биохимической школы Александр Яковлевич Данилевский впервые высказал предположение о наличии в молекулах белков связи –NH–CO–, которая позднее получила название *пептидной*.

В 1902 г. выдающийся немецкий химик Эмиль Фишер сформулировал ***полипептидную теорию строения белка***, которая впоследствии получила экспериментальное подтверждение. Путём встречного синтеза Э. Фишер доказал, что белки построены из остатков аминокислот, связанных ***амидной***, или ***пептидной***, ***связью***.

В начале 50-х гг. XX в. была выдвинута идея о трёх уровнях организации белковых молекул – *первичной, вторичной* и *третичной* структурах.

Первичная структура белка. Последовательность аминокислотных остатков в индивидуальной белковой молекуле определяет её первичную структуру. Чередование аминокислотных остатков в молекуле белка строго специфично. Схема первичной структуры инсулина человека приведена на рисунке 64.

Только за счёт перестановки аминокислотных остатков различных аминокислот образуется огромное число изомеров: 2 аминокислоты могут образовать 4 дипептида, 4 аминокислоты – 24 различных тетрапептида, 8 аминокислот – 40 120 октапептидов, а 10 – 3 362 780 различных декапептидов. Из 20 аминокислот может быть построено 2 432 902 008 176 640 000 пептидов с одинаковым составом, но с различным строением!

↘ Замена хотя бы одного аминокислотного остатка в молекуле белка может привести к серьезным нарушениям в обмене веществ. Например, одним из тяжёлых наследственных заболеваний является серповидноклеточная анемия. У человека, поражённого этим заболеванием, эритроциты крови имеют форму серпа. Такие эритроциты теряют способность переносить кислород. Тайна этой неизлечимой болезни была раскрыта американским учёным Лайнусом Полингом. Оказалось, что у таких больных аномалия гемоглобина обусловлена заменой в одной из цепей шестого аминокислотного остатка (глутаминовой кислоты) на остаток валина:

...Вал–Гис–Лей–Тре–Про–**Глу**–**Глу**–Лиз (в нормальном гемоглобине);

...Вал–Гис–Лей–Тре–Про–**Вал**–**Глу**–Лиз (в аномальном гемоглобине).

Первичная структура служит основой построения белковой молекулы. Однако для того чтобы сформировался белок со всеми присущими ему природными свойствами, определяющими его специфичность и биологическую активность, его макромолекулы должны приобрести строго определённую пространственную конфигурацию.

Вторичная структура белка. Строго линейное расположение полипептидной цепи энергетически невыгодно, оно исключает взаимодействие между различными радикалами аминокислотных остатков. *Совокупность формы, объема и взаимного расположения отдельных фрагментов белковой молекулы называют* ***конформациями белка***.

Вторичная структура белка характеризует форму полипептидной цепи, которая может быть *спиралевидной* (*α-спираль*), *складчатой* (*β-складчатый лист*) или *неупорядоченной*. Основную роль в формировании и поддержании вторичной структуры белка играют водородные связи, которые возникают между карбонильной и аминогруппами на разных витках полипептидной цепи.

Рассмотрим подробнее конформации белковой молекулы.

α-Спираль. Эта структура открыта Л. Полингом и К. Кори в 1939 г. Пространственное расположение α-спирали можно представить, вообразив, что полипептидная цепь обвивает цилиндр, а её боковые радикалы направлены наружу. Витки спирали скреплены между собой за счёт водородных связей. Они образуются между пептидными группами, расположенными на соседних витках (рис. 65, *а*, *в*).

В одном витке α-спирали умещается 3,6 аминокислотных остатка. Следовательно, полное повторение структуры спирали происходит через пять витков, или 18 аминокислотных остатков; шаг спирали равен 0,51 нм.

β-Складчатый лист. Такая структура формируется из большого числа параллельных вытянутых полипептидных цепей, связанных между собой множеством водородных связей (рис. 65, *б*). Боковые радикалы R располагаются выше и ниже плоскости, проведённой через образовавшийся «складчатый лист».

Тип вторичной структуры белковой молекулы определяется её первичной структурой. Однако при изменении внешних условий форма белковой молекулы может изменяться. Например, полиглицин при любых значениях pH имеет форму α-спирали. В то же время полилизин при значениях pH от 1 до 10 образует беспорядочные клубки, а при pH > 12 самопроизвольно сворачивается в спираль. Это связано с тем, что при низких значениях pH положительно заряженные группы $-NH_2^+$ отталкиваются друг от друга, что препятствует образованию спирали. При высоких значениях pH, когда группы –NH– не заряжены, спиральная конформация наиболее выгодна.

Третичная структура белка. Третичная структура белка определяет общее расположение его полипептидной цепи в пространстве. В формировании третичной структуры белковой молекулы решающая роль принадлежит взаимодействию боковых заместителей аминокислот, которые сближаются в пространстве за счёт изгибов полипептидной цепи. Третичная структура белковой молекулы возникает в результате самоорганизации полипептидной цепи. Её обусловливают первичная и вторичная структуры белковой молекулы и состав окружающего раствора. В стабилизации третичной структуры участвуют *водородные* связи, *ионные, дисульфидные* и *гидрофобные*, или *ван-дер-ваальсовы*, силы взаимодействия.

В водных растворах гидрофобные заместители ориентированы внутрь белковой молекулы, образуя там сухие зоны («жирные капли»), а гидрофиль-

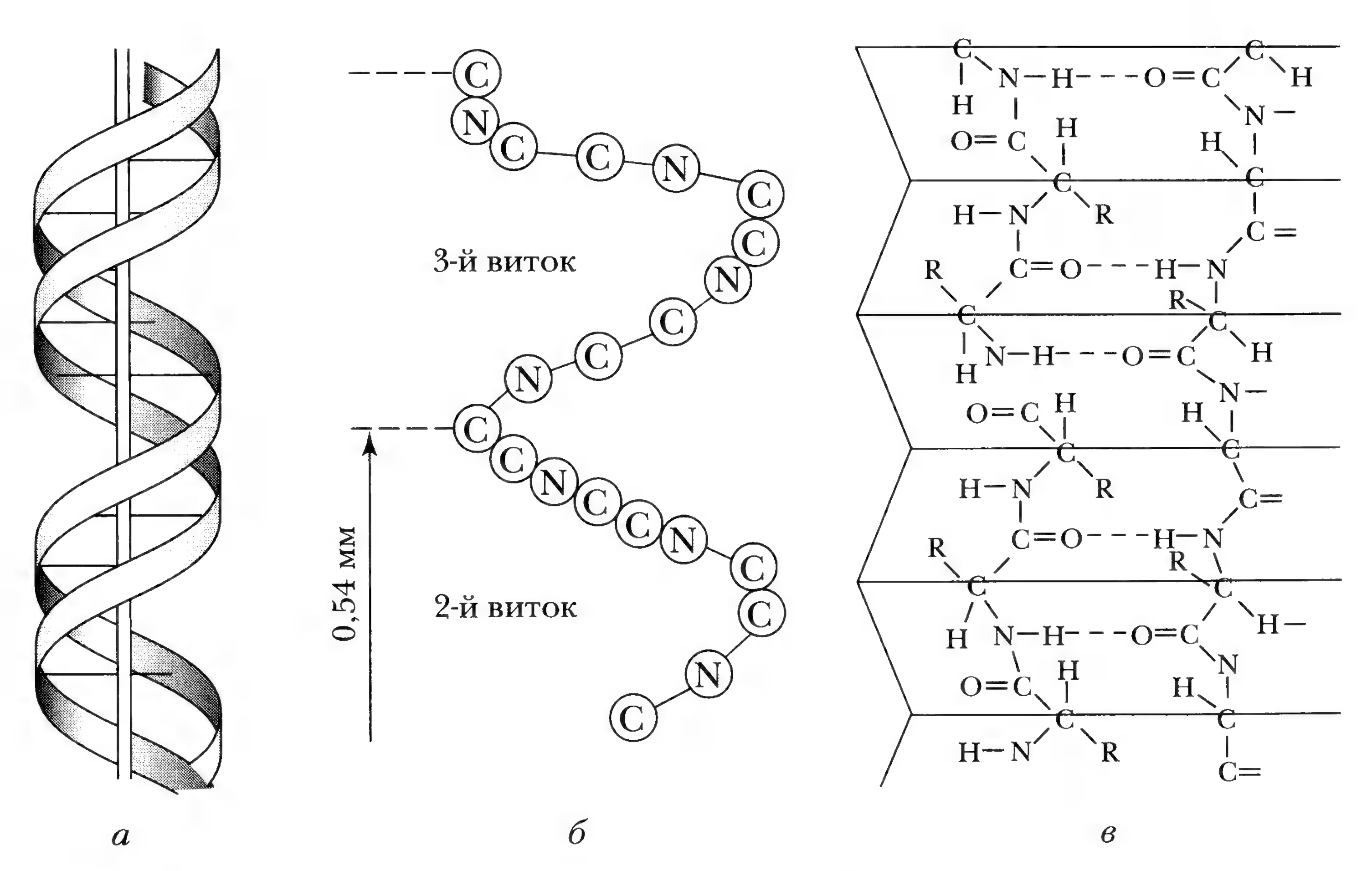


Рис. 65. Вторичная структура белка: *а, в* — α-спираль; *б* — β-складчатый лист

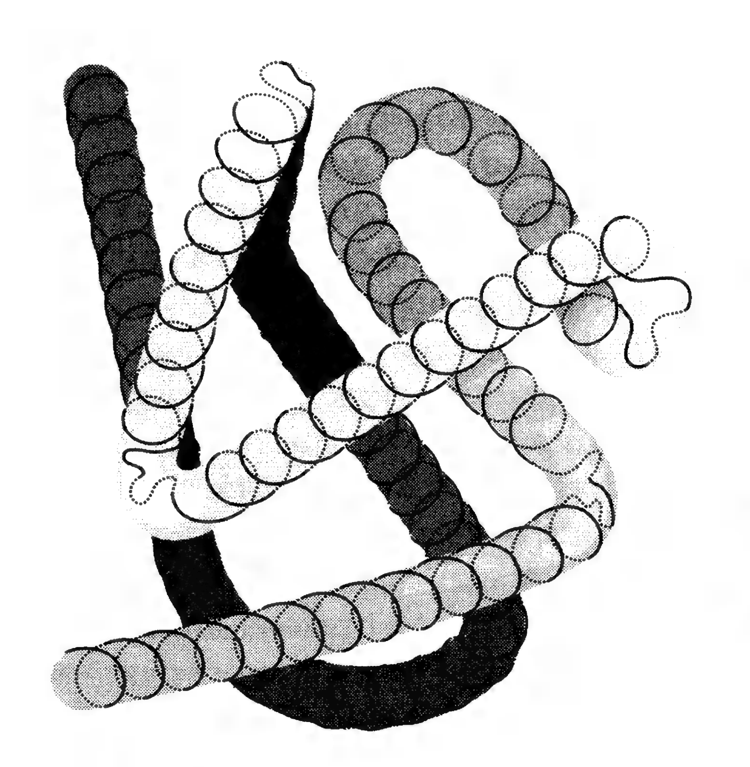


Рис. 66. Модель молекулы лизоцима

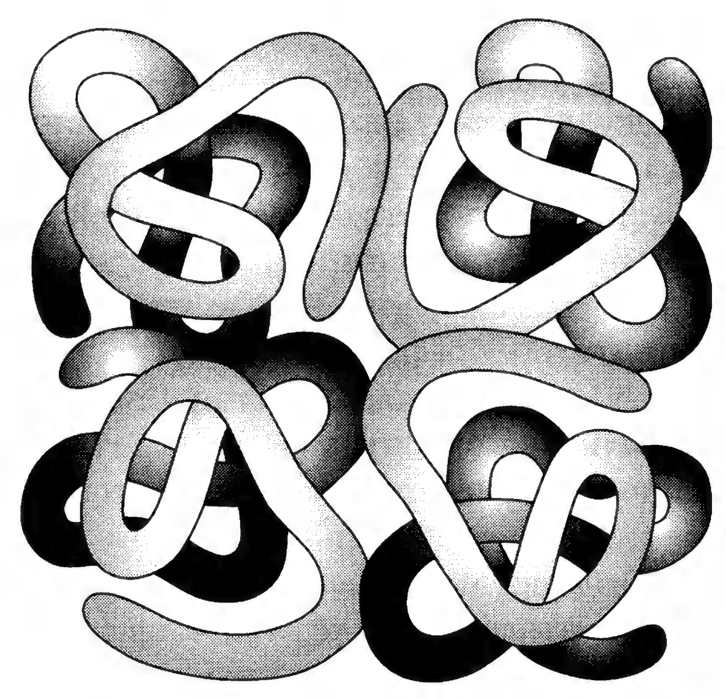


Рис. 67. Четвертичная структура гемоглобина

ные – направлены в сторону водной среды. В некоторый момент достигается энергетически выгодная конформация молекулы.

Представление о третичной структуре молекул белка лизоцима даёт рисунок 66. В молекуле лизоцима имеются S–S дисульфидные мостики, участвующие в стабилизации третичной структуры этого белка.

Четвертичная структура белка. Крупные молекулы белка с молекулярной массой более 60 000 обычно представляют собой агрегаты, которые состоят из нескольких полипептидных цепей со сравнительно небольшой молекулярной массой. При этом каждая цепь, сохраняя характерную для неё первичную, вторичную и третичную структуры, выступает в роли субъединицы этого агрегата, имеющего более высокий уровень пространственной организации – четвертичную структуру. Такая молекула-агрегат представляет единое целое и выполняет биологическую функцию, не свойственную отдельно взятым субъединицам. Например, молекула гемоглобина состоит из четырёх субъединиц и для неё характерна значительно большая лабильность комплекса с кислородом, чем для отдельных её субъединиц (рис. 67).

Молекулярная масса белков с четвертичной структурой может достигать нескольких десятков миллионов. Четвертичная структура белков очень чувствительна к внешним воздействиям.

Химические свойства белков

Подобно аминокислотам белки обладают *амфотерным характером*.

Рассмотрим важнейшие реакции белков: *гидролиз*, *денатурацию*, *качественные цветные реакции*.

Гидролиз. В кислой среде при повышенной температуре белки гидролизуются с образованием соответствующих аминокислот.

В 1820 г. французский учёный Анри Браконно впервые использовал кислотный гидролиз для разложения белковых веществ. В полученном им гидролизате он обнаружил сладковатое вещество, которое назвал глицином (от греч. *glikos* – «сладкий»).

В лаборатории полный гидролиз проводят при нагревании белка с 20%-й HCl в запаянных ампулах до 110 °C в течение 24 часов. При таких условиях гидролиз происходит до конца.

В организме гидролиз белков осуществляется под действием протеолитических ферментов *(протеаз)* и строго контролируется. Примерами таких ферментов являются *пепсин* (фермент, содержащийся в желудочном соке), *трипсин* (фермент поджелудочной железы), *пептидазы* (ферменты кишечника). Действие ферментов специфично: каждый из них расщепляет пептидную связь, образованную определёнными аминокислотами.

Денатурация. Пространственная структура белков может нарушаться под влиянием ряда факторов: повышение температуры, изменение pH и ионной силы среды, облучение УФ и рентгеновскими лучами, присутствие веществ, способных дегидратировать молекулу белка даже при сильном механическом перемешивании растворов.

Денатурация **– разрушение природной (нативной) конформации макромолекул белка под внешним воздействием.**

При денатурации разрушаются четвертичная, третичная и вторичная структуры, а *первичная структура белка сохраняется.* Поэтому денатурация может иметь обратимый и необратимый (денатурация – ренатурация) характер в зависимости от природы белка и интенсивности внешнего воздействия. Необратимая денатурация обычно происходит при тепловом воздействии (например, свёртывание яичного альбумина при варке яиц). У денатурированных глобулярных белков уменьшается сродство к воде, так как на поверхности молекул оказывается много гидрофобных радикалов. Поэтому снижается их растворимость, появляются хлопья или осадок. Главное, при денатурации утрачивается биологическая активность белков.

Качественные реакции на белок (цветные реакции). Известны химические реакции, с помощью которых можно обнаружить белки.

Биуретовая реакция. Если к 1 мл раствора белка добавляют 2–3 мл раствора гидроксида натрия или калия и затем – несколько капель раствора сульфата меди (II), то жидкость окрашивается в фиолетовый или красно-фиолетовый цвет.

Ксантопротеиновая (от греч. *xantos* – «жёлтый») ***реакция.*** Эта реакция служит для обнаружения аминокислот, содержащих ароматические радикалы. Тирозин, фенилаланин, триптофан при взаимодействии с азотной кислотой образуют нитропроизводные, окрашенные в жёлтый цвет.

В щелочной среде нитропроизводные аминокислот образуют соли, окрашенные в оранжевый цвет.

К 1 мл раствора белка приливают 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают до появления жёлтой окраски. После охлаждения добавляют 1–2 мл 20%-го раствора гидроксида натрия до появления оранжевой окраски раствора.

Сульфигидрильная реакция (реакция Фоля). При щелочном гидролизе «слабосвязанная сера» в цистеине и цистине сравнительно легко отщепляется с образованием сероводорода. Сероводород тут же реагирует со щёлочью, образуя сульфид-ионы. При добавлении реагента на сульфид-ион, например ацетата свинца (II), происходит образование осадка сульфида свинца (II) серо-чёрного цвета.

К 1 мл раствора белка приливают 0,5 мл 20%-го раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают до кипения, а затем добавляют 0,5 мл раствора ацетата свинца (II). Наблюдается выпадение серо-чёрного осадка.

Биологические функции белков

Структурная. Основу костной и соединительной тканей, шерсти, роговых образований составляют структурные белки, например коллаген. Они же формируют остов клеточных органелл (митохондрий, мембран и др.).

Белки соединительных тканей выполняют механическую функцию — они служат опорой тканей, «выстилают» кожу, обеспечивают прочность и эластичность кровеносных сосудов и трахей и т. д. Нерастворимые нити соединительной ткани состоят из фибриллярного белка — *коллагена*. В организме человека доля коллагена среди других белков наиболее высока. При кипячении коллагена образуется известный всем желатин (желатина), находящий разнообразное применение.

Другим белком соединительной ткани является *эластин*. В отличие от коллагена он не образует желатин.

Каталитическая. Одна из важнейших функций белков в организме — биокаталитическая.

Белки, выполняющие в организме функции катализаторов, называются *ферментами (энзимами)*.

Ферменты обладают особыми свойствами, отличающими их от обычных катализаторов: необыкновенно высокой активностью; высокой чувствительностью к различным воздействиям (изменению концентраций ионов водорода в среде, температуры, присутствию веществ, активирующих или подавляющих ферменты) и высокой специфичностью действия.

Известно более 2 тыс. ферментов.

Питательная. Эта функция осуществляется белками, которые являются резервными (питательными). Например, белок яйца обеспечивает рост и развитие плода, белки молока служат источником питания для новорождённого.

Транспортная. *Белки-переносчики* (транспортные белки) участвуют в переносе метаболитов (продуктов обмена веществ), ионов и различных веществ по руслу

крови, во внеклеточных тканевых жидкостях, внутрь клеток через клеточные мембраны. Например, гемоглобин транспортирует молекулы кислорода и углекислого газа, белок церулоплазмин – ионы меди и т. д.

Защитная. Защитную функцию выполняют специфические белки (антитела), образующиеся в организме. Они обеспечивают связывание и обезвреживание веществ, поступающих в организм или появляющихся в результате жизнедеятельности вирусов и бактерий. Такие чужеродные (отсутствующие в данном организме) вещества, вызывающие выработку антител, называют антигенами. При повторном введении в организм антиген немедленно атакуется антителом, которое блокирует введённый антиген. На этом основана защита организма от болезнетворных бактерий и вирусов.

Сократительная. Белки мышц способны преобразовывать химическую энергию в механическую. Мышцы выполняют в организме двигательную и опорную функции. Переходя от состояния покоя к активной деятельности, мышца развивает удельную мощность до 1 кВт на 1 кг массы. Мышечные нити содержат три белка: *актин*, *миозин* и *тропомиозин* В.

Гормональная. Гормоны – вещества-регуляторы физиологических процессов. Так, например, гормон инсулин – белок, регулирующий уровень содержания сахара в крови. В гипофизе синтезируются пептидные гормоны окситоцин и вазопрессин.

Основные выводы

1. Белки являются полипептидами. По строению белки могут быть глобулярными и фибриллярными, по составу – простыми и сложными. В составе сложных белков (протеидов) помимо полипептидной цепи имеются небелковые включения – простетические группы.
2. Различают четыре уровня организации белковых молекул – первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белков.
3. Белки являются амфотерными соединениями. Они гидролизуются до аминокислот, подвергаются обратимой и необратимой денатурации (разрушение вторичной, третичной и четвертичной структур).
4. Существуют цветные реакции на белки: биуретовая (с гидроксидом меди(II) в щелочной среде), ксантопротеиновая (с азотной кислотой), сульфгидрильная (с солями свинца в щелочной среде).
5. В организме белки выполняют ряд важных функций: структурную, каталитическую, питательную, транспортную, защитную, сократительную, гормональную и др.

Ключевые понятия. Протеины и протеиды • Простетическая группа • Структуры белка • Денатурация • Качественные реакции на белок

Вопросы и задания

◇ **1.** Какие химические связи обуславливают первичную, вторичную, третичную структуры белка?

◇ **2.** В каких условиях проводится гидролиз белков? Какую информацию можно получить при полном и частичном гидролизе белков?

◇ **3.** Чем может быть вызвана денатурация белков? Каково её практическое значение?

❖ **4.** Приведите примеры взаимодействий аминокислотных остатков, стабилизирующих третичную структуру белка. Между какими конкретно аминокислотными остатками эти взаимодействия могут осуществляться?

◆ **5.** Многие учёные считают, что соединения, встречающиеся в межзвёздном пространстве, – это те исходные «кирпичики», из которых образуются сложнейшие «земные молекулы»: аминокислоты, белки. В 1950 г. американский учёный Стэнли Миллер поместил в сосуд метан CH_4, аммиак NH_3, диоксид углерода CO_2 и воду (молекулы этих веществ присутствуют в межзвёздной среде). Смесь нагрели и через неё пропустили электрический разряд, который имитировал молнию. Среди продуктов реакции Миллер обнаружил и некоторые аминокислоты. Выскажите свои соображения, как они могли получиться.

◆ **6.** Изучите таблицу, приведённую в задании.

Аминокислотный состав пищевых белков (г/100 г белка)

Аминокислота	**Норма по шкале ВОЗ**	**Цельный яичный белок**	**Казеин (творог, сыр)**	**Сывороточные белки (сыворотка молока)**	**Соевый белок**	**Белок риса**	**Рыбный белок**
Изолейцин	4,0	5,5	6,1	6,2	4,9	4,4	4,5
Лейцин	7,0	9,9	9,2	12,3	8,2	8,6	8,6
Лизин	5,5	7,9	8,2	9,1	6,3	3,8	9,3
Метионин + цистеин	3,5	6,5	3,14	5,7	2,6	3,8	5,1
Фенилаланин + тирозин	6,0	11,1	11,3	8,2	9,0	8,6	8,2
Треонин	4,0	5,8	4,9	5,2	3,8	3,5	4,5
Триптофан	1,0	1,7	1,7	2,2	1,3	1,4	1,1
Валин	5,0	7,7	7,2	5,7	5,0	6,1	5,0

Определите, какие из пищевых белков наиболее оптимальны по составу незаменимых аминокислот? В каких пищевых белках содержание тех или иных незаменимых аминокислот является наиболее низким? В чём существенная разница аминокислотного состава растительных и животных белков?

Глава 12

Гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты

***Гетероциклические соединения* — органические вещества, молекулы которых имеют циклические структуры и содержат в составе циклов наряду с атомами углерода атомы других элементов (азот, серу, кислород и др.).**

Атомы других элементов называют *гетероатомы* (от греч. *heteros* — «другой», «иной»).

Гетероциклические соединения входят в состав многих природных веществ: нуклеиновых кислот, хлорофилла, витаминов, гема крови и др.

Необходимость изучения гетероциклических соединений связана с их широкой распространённостью в природе и важной ролью в биологических процессах, активным использованием в промышленности для производства лекарств и красителей. Гетероциклические соединения могут различаться общим числом атомов в цикле, природой и числом гетероатомов, быть насыщенными и ненасыщенными, замещёнными и не содержать заместителей.

Как правило, гетероциклы имеют тривиальные названия, принятые номенклатурой ИЮПАК.

При нумерации положений в кольце гетероатом обычно получает наименьший номер. Иногда используют для обозначения атомов цикла греческие буквы. Если в конденсированных системах гетероатом не находится рядом с местом конденсации циклов, нумерация начинается с того атома, который находится ближе всего к месту конденсации (например, *изохинолин*). При этом гетероатом приобретает наименьший номер:

γ 4; β 5, 3 β; α 6, 2 α; N 1

пиридин

4, 3, 5, 2, 6, NH 1, 7

индол

5, 4, 6, 3, 7, N 2, 8, 1

хинолин

5, 4, 6, 3, 7, N 2, 8, 1

изохинолин

Молекулы простейших гетероциклических соединений содержат трёхчленные циклы:

$H_2C—CH_2$ \ / O

этиленоксид (оксиран)

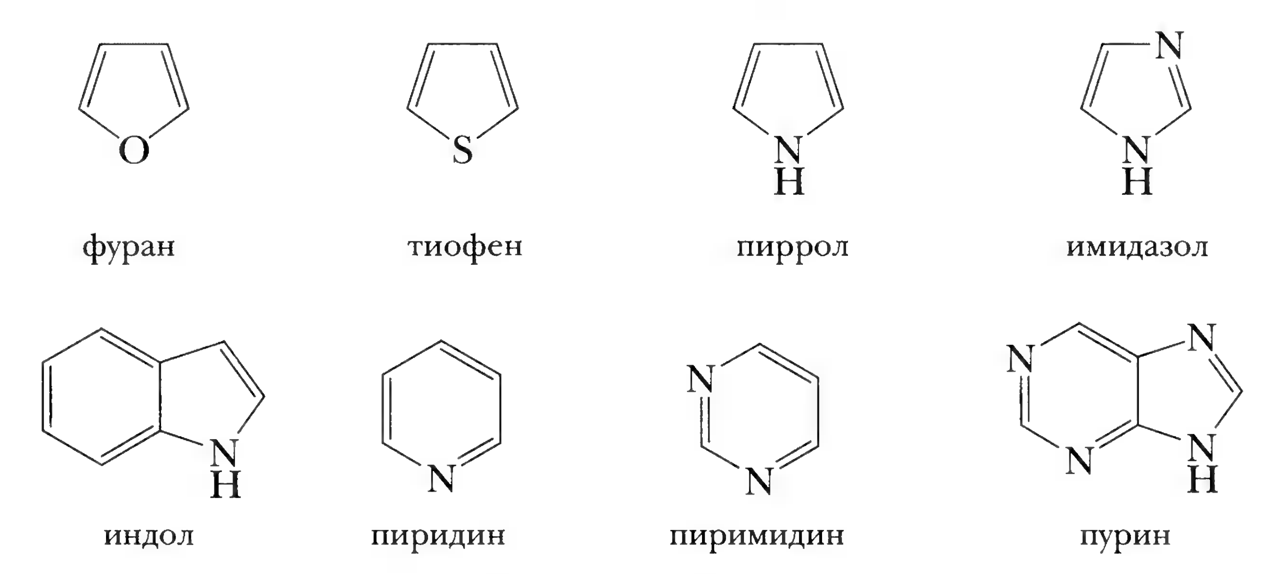
$H_2C—CH_2$ \ / S

этиленсульфид (тииран)

$H_2C—CH_2$ \ / NH

этиленимин (азиридин)

Наиболее хорошо изучены и широко распространены пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, молекулы которых в составе цикла содержат один или два атома азота, кислорода, серы. Большое значение имеют конденсированные гетероциклы, например *пурин*:



фуран тиофен пиррол имидазол

индол пиридин пиримидин пурин

Простейшими пятичленными гетероциклическими соединениями являются *фуран*, *тиофен* и *пиррол*.

Если исходить из обычных классических структур пятичленных гетероциклов, можно предположить, что каждое из этих соединений должно обладать свойствами сопряжённого диена, а также простого эфира *(фурана)*, сульфида *(тиофена)* или амина *(пиррола)* соответственно. Однако в целом эти гетероциклические соединения не проявляют ожидаемые свойства: тиофен не вступает в обычных условиях в реакции окисления, типичные для сульфидов, а пиррол не обладает свойствами основания, типичными для аминов.

Шесть *p*-электронов (четыре электрона двух π-связей и два электрона гетероатома) их молекул образуют общее электронное облако подобно бензолу. Поэтому типичной для этих гетероциклов и их производных является способность вступать в реакции электрофильного замещения: нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования.

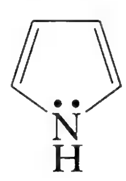
По ослаблению ароматических свойств пятичленные гетероциклы можно расположить следующим образом: бензол > тиофен > пиррол > фуран.

§ 60. Азотсодержащие гетероциклические соединения*

Важнейшими из гетероциклов, включающих в себя в качестве гетероатома азот, являются *пиррол* и *пиридин*.

Пиррол

Молекулярная формула пиррола – C_4H_5N, его структурная формула:



Впервые пиррол был выделен в 1834 г. немецким химиком Фердинандом Рунге из каменноугольной смолы (*пиррол* – «красное масло»; лучина, смоченная соляной кислотой и внесённая в пиррол, окрашивается в красный цвет).

Пиррол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом и температурой кипения 130 °C, вследствие окисления быстро темнеющую на воздухе. Пиррол плохо растворяется в воде, но достаточно хорошо – в органических растворителях. При действии на пиррол минеральных кислот происходит его осмоление, что следует учитывать при проведении реакций с участием пиррола.

Пиррольные кольца включены в так называемые порфириновые системы гемоглобина, хлорофилла, витамина B_{12}.

Получение пиррола. Пиррол в небольших количествах содержится в каменноугольной смоле. Одним из основных методов его синтеза является реакция ацетилена с формальдегидом в присутствии диацетиленида меди и последующим взаимодействием образующихся паров бутиндиола-1,4 с аммиаком при 300 °C в присутствии оксида алюминия:

$$HC{\equiv}CH + 2H{-}C{\lessgtr}^{O}_{H} \xrightarrow{Cu_2,\ C_2} \underset{OH}{CH_2}{-}C{\equiv}C{-}\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{+\ NH_3} \text{пиррол}$$

Пиррол можно получить взаимодействием фурана с аммиаком при температуре 400–500 °C:

$$\text{фуран} \xrightarrow[-\ H_2O]{NH_3} \text{пиррол}$$

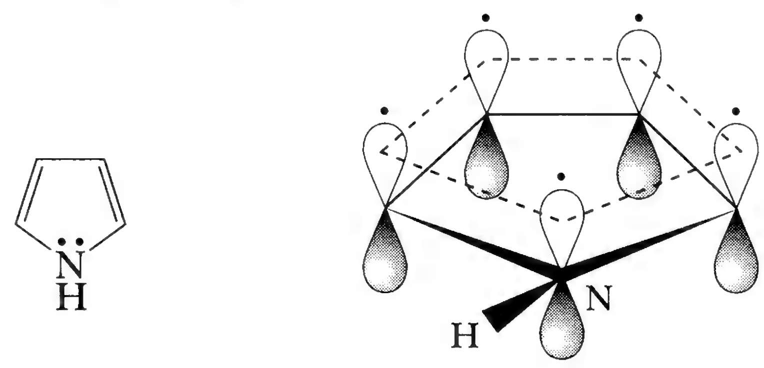
фуран

пиррол

Строение молекулы пиррола. В молекуле пиррола атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Четыре атома углерода и один атом азота пиррольного кольца связаны σ-связями с соседними атомами с участием sp^2-гибридных орбиталей.

При этом у каждого углеродного атома остаётся по одному электрону, а у атома азота – два. Эти электроны занимают *p*-орбитали. Перекрывание

p-орбиталей приводит к возникновению единого шестиэлектронного облака – ароматического секстета.



Однако если в случае бензола π-электронная плотность распределена равномерно (дипольный момент равен нулю), то в молекуле пиррола π-орбитали деформированы из-за смещения π-электронов в направлении кольца (дипольный момент 1,8 D).

Степень ароматичности пиррола ниже, чем у бензола. Электронная плотность на атомах углерода (особенно в положениях 2 и 5) несколько выше, чем в молекуле бензола. Пиррол легче вступает в реакции электрофильного замещения по сравнению с бензолом. Свободная электронная пара атома азота, которая должна была бы обеспечить пирролу осно́вные свойства, вовлечена в образование ароматической системы пиррольного кольца. Атом азота с таким электронным строением называется *пиррольным*:

N–H ≡ N–H

Химические свойства пиррола. Осно́вные свойства пиррола резко снижены. Он не образует солей с кислотами и четвертичных аммониевых солей при обработке алкилгалогенидами.

1. Реакция с основаниями. Пиррол проявляет свойства слабой кислоты (N–H-*кислота*), взаимодействуя при 130 °C с KOH и образуя соли – пиррилаты:

$$\text{(N–H)} + KOH \longrightarrow \text{(}N^{-}\ K^{+}\text{)} + H_2O$$

2. Гидрирование пиррола. Гидрирование пиррола в присутствии катализаторов (Pt, Ni, Pd) до его насыщенного аналога – вторичного циклического амина *пирролидина* – приводит к потере ароматичности и увеличению осно́вных свойств в 10^{11} раз.

Если использовать в качестве восстановителя цинк в соляной кислоте, происходит ступенчатое восстановление пиррола с образованием сначала 3-пирролина, а затем – пирролидина:

пиррол → [H] → пирролин → [H] → пирролидин

Пирролидиновое кольцо встречается в природе во многих алкалоидах. Наличие его придаёт алкалоидам свойства оснований.

3. Реакции электрофильного замещения. Пиррол проявляет свойства, характерные для ароматических соединений: вступает в реакции электрофильного замещения. Атака электрофильного агента происходит преимущественно по α-углеродным атомам, где электронная плотность выше. Реакции идут в более мягких условиях, чем для бензола. Нитрование пиррола обычно осуществляют азотной кислотой в уксусном ангидриде:

$$C_4H_4NH + HNO_3 \xrightarrow[-\,H_2O]{\text{в уксусном ангидриде}} C_4H_3(NO_2)NH$$

Ацилирование осуществляется ангидридами кислот при нагревании, но без катализатора.

Пиридин

Молекулярная формула пиридина C_5H_5N, его сруктурная формула:

Пиридин — бесцветная жидкость с резким характерным неприятным запахом, растворимая в воде и кипящая при температуре 115 °C; пиридин ядовит; используется в качестве растворителя.

Пиридиновый цикл входит в состав молекул некоторых витаминов группы B (*никотиновая кислота*), лекарств, красителей, алкалоидов, в частности никотина:

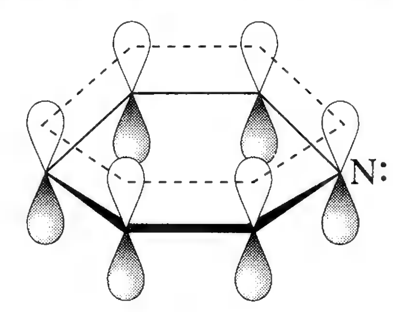
никотиновая кислота (витамин PP) — COOH, N

никотин — N, CH_3

Получение пиридина. Впервые пиридин был выделен английским химиком Томасом Андерсоном в 1849 г. из продукта сухой перегонки костей, так называемого костного дёгтя. В 1877 г. английский химик Уильям Рамзай предложил способ получения пиридина в лабораторных условиях, пропуская ацетилен и циановодород через нагретую графитовую трубку:

$$2HC{\equiv}CH + N{\equiv}CH \xrightarrow{C\text{(графит)},\ t}$$

Строение молекулы пиридина. Все атомы углерода и атом азота молекулы пиридина находятся в sp^2-гибридном состоянии. Две гибридные орбитали атома азота участвуют в образовании π-связей с соседними углеродными атомами, третья sp^2-гибридная орбиталь содержит неподелённую электронную пару, которая в отличие от пиррола не вовлечена в π-систему пиридинового ядра:



Перекрывание пяти *р*-орбиталей атомов углерода и *р*-орбитали атома азота приводит к образованию единого шестиэлектронного облака. Таким образом, молекула пиридина – плоская, циклическая, содержащая $(4n+2)$ делокализованных π-электронов – удовлетворяет критериям *ароматичности Хюккеля*. Более электроотрицательный по сравнению с углеродными атом азота оттягивает на себя общее электронное облако пиридинового цикла, нарушая в сравнении с бензолом его симметрию: электронная плотность смещена в направлении атома азота. Атом азота, характеризующийся таким электронным строением, называется *пиридиновым*.

Химические свойства пиридина. Свойства пиридина можно прогнозировать исходя из строения его молекулы. Наличие делокализованной системы π-электронов в молекуле пиридина обеспечивает ему свойства ароматических соединений – реакции *электрофильного замещения*. Атом азота обладает большей электроотрицательностью, чем углеродные атомы. Это приводит к общему снижению активности пиридина в реакциях электрофильного замещения и возможности этого гетероцикла вступать в реакции *нуклеофильного замещения*.

1. Электрофильное замещение. В реакциях электрофильного замещения пиридин ведёт себя подобно сильно дезактивированному производному бензола. В жёстких условиях он вступает в реакции нитрования, сульфирования, галогенирования. Реакции алкилирования для пиридина не характерны. Электрофильная частица атакует положения третьего и пятого пиридинового кольца.

Нитрование

Нитрование пиридина происходит в жёстких условиях при температуре 300 °С с незначительным выходом:

$$\text{пиридин} \xrightarrow[-\,H_2O]{KNO_3,\ H_2SO_4,\ 300\ ^\circ C} \text{3-нитропиридин}$$

3-нитропиридин

Бромирование

$$\text{пиридин} \xrightarrow[-\,HBr]{Br,\ 300\ ^\circ C} \text{3-бромпиридин} + \text{3,5-дибромпиридин}$$

3-бромпиридин 3,5-дибромпиридин

Сульфирование

$$\text{пиридин} \xrightarrow[-\,H_2O]{H_2SO_4,\ 350\ ^\circ C} \text{пиридин-3-сульфокислота}$$

пиридин-3-сульфокислота

2. Восстановление пиридина. Пиридин, в отличие от бензола, может быть восстановлен водородом в момент выделения (Na + C_2H_5OH) с образованием пиперидина – вторичного циклического амина:

$$\text{пиридин} \xrightarrow{6H} \text{пиперидин}$$

пиридин пиперидин

3. Взаимодействие с кислотами (проявление осно́вных свойств). Пиридин, в отличие от пиррола, может проявлять свойства основания, образуя с кислотами соли пиридиния:

$$C_5H_5N \xrightarrow{HCl} [C_5H_5NH]^+Cl^-$$

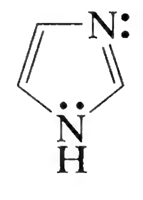
Однако включение атома азота в ароматическое кольцо заметно сказывается на проявлении этих свойств: пиридин – слабое основание в отличие от его гидрированного аналога пиперидина.

Константы основности обсуждаемых гетероциклов и аминов приведены ниже. Чем меньше значения $pK_о$, тем более оснóвными свойствами обладает азотистое соединение.

Значения констант основности некоторых оснований

Основание	Аммиак	Метиламин	Анилин	Пиррол	Пиридин	Пиперидин
$pK_о$	4,8	3,4	9,4	14,7	9,0	2,9

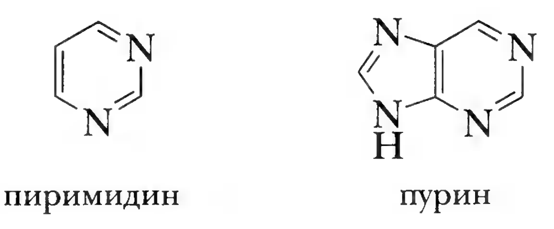
Пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота



имидазол

К таким циклам относятся азолы – имидазол и пиразол. Имидазол представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 90 °С, хорошо растворимое в воде. Имидазольный цикл входит в состав незаменимой для человеческого организма аминокислоты – гистидина.

В составе молекулы имидазола два атома азота (в положениях 1–3): пиррольного и пиридинового типа. Изомерная имидазолу молекула *пиразола* (кристаллическое вещество с температурой плавления 70 °С) также содержит два атома азота в цикле (в положениях 1 и 2). Поэтому имидазол и пиразол могут проявлять свойства *амфотерных* соединений и реагировать с минеральными кислотами с образованием солей с участием пиридинового азотного атома:



Производные пиразола широко используются в качестве лекарственных препаратов и красителей.

Пуриновые и пиримидиновые основания

Кольцо пиримидина содержат молекулы многих природных веществ.

пиримидин пурин

Среди соединений, содержащих пиримидиновые ядра и встречающихся в природе в свободном состоянии, можно назвать витамины B_1 и B_{13}, антибиотик амицетин. Однако наибольшее внимание привлекают производные

пиримидина и пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК): урацил, цитозин, тимин, аденин и гуанин.

Производные пиримидина *Производные пурина*

урацил (У) цитозин (Ц) тимин (Т) аденин (А) гуанин (Г)

Производное пурина – *кофеин* – встречается в кофейных зёрнах и листьях чая, оказывает возбуждающее действие на центральную нервную систему и деятельность сердца:

кофеин

Основные выводы

1. Гетероциклические соединения – органические вещества, молекулы которых имеют циклические структуры и содержат в составе циклов наряду с атомами углерода атомы других элементов (азот, сера, кислород и др.).
2. Важнейшие азотистые гетероциклы – пиррол и пиридин – являются ароматическими соединениями и вступают в реакции электрофильного замещения.
3. Ароматическая система молекулы пиррола формируется с участием неподелённой электронной пары атома азота.

Ключевые понятия. Гетероциклические соединения • Пиррол • Пиридин • Пурин • Пиримидин

Вопросы и задания

❖ **1.** Напишите структурные формулы следующих соединений: 3-метилпиридин, пиридин-4-карбоновая кислота, 2-этилпиррол, фуран-2-карбальдегид.

◇ **2.** В гетероциклах, молекулы которых содержат несколько гетероатомов, нумерация осуществляется таким образом, чтобы гетероатомы получили наименьшие номера. Учитывая это, пронумеруйте атомы в молекулах пиримидина и пурина.

◇ **3.** Почему температура кипения пиррола, несмотря на его меньшую молекулярную массу по сравнению с пиридином, выше? (Температура кипения пиррола 131 °С, а пиридина 115,3 °С.)

❖ **4.** Пиррол ведёт себя как слабая кислота. Подтвердите это уравнениями химических реакций и дайте соответствующие объяснения.

❖ **5.** Запишите реакцию имидазола с соляной кислотой. Какой атом азота в молекуле имидазола определяет его основные свойства?

❖ **6.** Почему для гидрированных аналогов пиррола и пиридина не характерны реакции электрофильного замещения, а резко возрастают оснóвные свойства?

❖ **7.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочки превращений:

а) карбид кальция → ацетилен → пиридин → хлорид пиридиния;

б) 1,4-бутиндиол → пиррол → пирролидин.

◆ **8.** Гетероциклическое соединение соответствует формуле $C_nH_{2n-3}N$. Массовая доля углерода в нём составляет 77,06 %. Выведите формулу соединения и составьте структурные формулы пяти изомеров, имеющих такой же состав.

◆ **9.** Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует пиррол: соляная кислота, гидроксид калия, цинк, серная кислота, пероксид водорода.

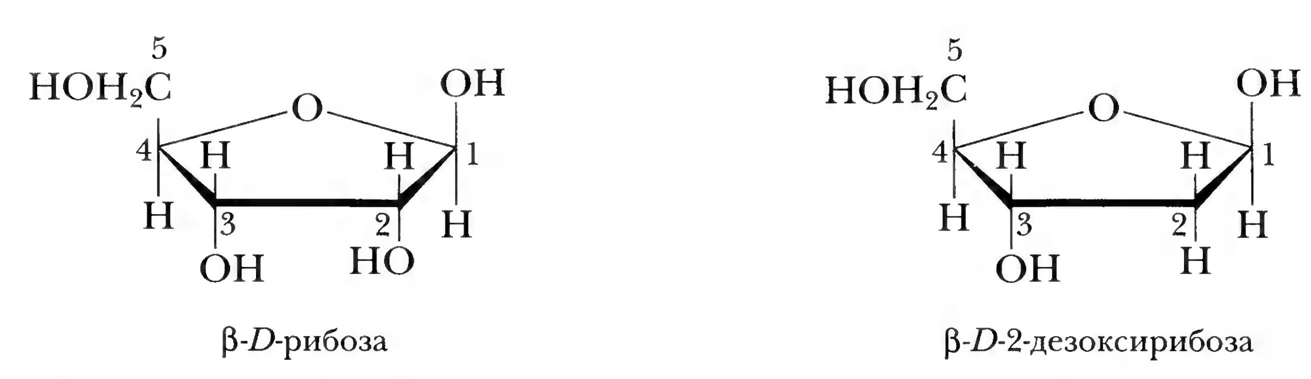
§ 61. Нуклеиновые кислоты*

«Потрясающие вещи происходят в биологии. Мне кажется, Джим Уотсон сделал открытие, сравнимое с тем, что сделал Резерфорд в 1911 г.». Это строки из письма физика-теоретика Макса Дельбрюка Нильсу Бору от 14 апреля 1953 г. Речь идёт о *нуклеиновых кислотах*. Но начнём всё по порядку.

Впервые нуклеиновые кислоты были обнаружены в 1869 г. швейцарским врачом Фридрихом Мишером в ядрах клеток (от лат. *nucleus* – «ядро»).

Наряду с белками и углеводами они являются биополимерами, участвуя в передаче наследственных свойств организма и в биосинтезе специфических для каждого организма белков. При этом они существенно отличаются от белков и по биологическому действию, и по физико-химическим характеристикам.

Нуклеиновые кислоты построены не из аминокислот, а из *нуклеотидов*, образующихся при их гидролизе. Нуклеотид состоит из трёх частей: *азотистого гетероциклического основания* (пуринового и пиримидинового ряда), *моносахарида* (пентозы: рибозы или дезоксирибозы) и *остатка фосфорной кислоты*. В зависимости от природы моносахарида нуклеиновые кислоты подразделяются на *рибонуклеиновые* (РНК) и *дезоксирибонуклеиновые* (ДНК). В молекуле РНК в качестве моносахарида присутствует рибоза, а в молекуле ДНК – дезоксирибоза:



β-*D*-рибоза β-*D*-2-дезоксирибоза

ДНК отличаются от РНК по составу, химической структуре, молекулярной массе, по их местоположению в клетке и, наконец, по своей биологической роли. ДНК локализуются в основном в клеточном ядре. РНК обнаруживается во всех частях клетки: в хромосомах клеточного ядра, митохондриях, микросомах и т. д.

В полимерных молекулах ДНК и РНК нуклеотиды связываются между собой остатками фосфорной кислоты, которая присоединяется к гидроксильной группе моносахарида в положении 3 одного нуклеотида и к группе CH_2 в положении 5 – другого.

Азотистое основание соединяется в молекуле нуклеотида с моносахаридом с участием гликозидного гидроксила, а остатки фосфорной кислоты образуют сложноэфирные связи с гидроксильными группами С (3) и С (5) углеродных атомов моносахарида.

Нуклеотиды – промежуточные продукты обмена веществ в организме. Важнейшие из них *аденозинмонофосфат* (АМФ), *аденозиндифосфат* (АДФ) и *аденозинтрифосфат* (АТФ):

аденозинмонофосфат

При отщеплении фосфорной кислоты от нуклеотида образуются *нуклеозиды*, молекулы которых состоят из моносахарида и азотистого основания. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуются моносахариды (рибоза или дезоксирибоза), азотистые основания и фосфорная кислота.

В состав всех живых организмов обязательно входят оба типа нуклеиновых кислот. Только вирусы содержат один тип кислот.

Остановимся подробнее на каждом из видов нуклеиновых кислот.

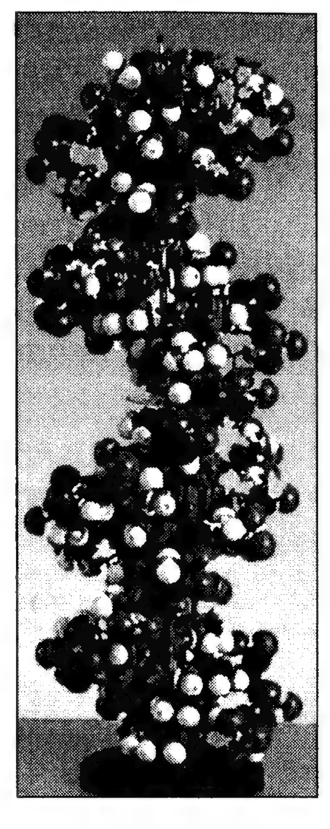
Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)

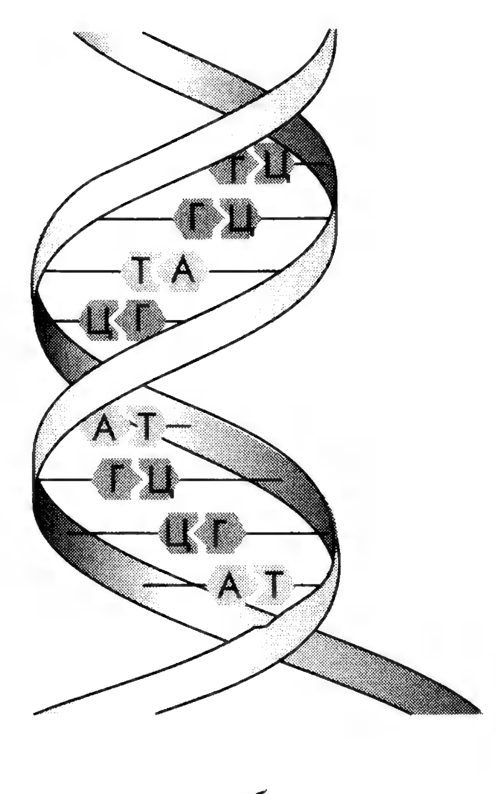
Дезоксирибонуклеиновые кислоты – биополимеры с молекулярной массой, достигающей 4–8 млн. Такие молекулы состоят из 10–25 тыс. отдельных нуклеотидов.

Мономерной единицей ДНК являются *дезоксирибонуклеотиды*, содержащие в качестве углеводного компонента 2-дезокси-*D*-рибозу в β-фуранозной форме. Гликозидный гидроксил дезоксирибозы замещён пуриновым или пиримидиновым основанием, а гидроксильные группы при C_3 (или при C_5) – этерифицированным остатком фосфорной кислоты. Азотистые основания связаны с моносахаридом через атом азота в положении 9 пуринового кольца или в положении 3 пиримидинового кольца.

Соединения, построенные из остатков азотистых оснований и дезоксирибозы, называются *дезоксирибонуклеозидами*:

нуклеозид, образованный аденином и β-*D*-дезоксирибозой





а *б*

Рис. 68. Двойная спираль ДНК: *а* – масштабная модель; *б* – схема фрагмента молекулы

При полном гидролизе ДНК образуются четыре типа азотистых оснований (два пуриновых – *аденин* и *гуанин* и два пиримидиновых – *цитозин* и *тимин*), моносахарид – *дезоксирибоза* и фосфорная кислота.

Позднее в высших растениях и животных в относительно небольших количествах было обнаружено и пятое азотистое основание пиримидинового типа – 5-метилцитозин.

В 1953 г. Джеймс Уотсон и Френсис Крик на основании данных рентгеноструктурного анализа предложили модель макромолекулярной структуры ДНК. Согласно модели Уотсона и Крика молекула ДНК состоит из двух полимерных спиралеобразных цепочек, закрученных вокруг одной общей оси (рис. 68).

Каждая цепочка построена из звеньев четырёх сортов: А (адениновое), Г (гуаниновое), Т (тиминовое) и Ц (цитозиновое). Последовательность звеньев в каждой цепи может быть совершенно произвольна. Но эти последовательности в одной молекуле ДНК строго связаны друг с другом принципом комплементарности (дополнительности): против А располагается Т, против Т – А, против Г – Ц и, наконец, против Ц – Г. Строго определённая последовательность нуклеотидов в макромолекуле ДНК характеризует её первичную структуру.

Для всех ДНК обнаружены следующие закономерности:

- сумма пуриновых нуклеотидов равна сумме пиримидиновых;
- содержание аденина равно содержанию тимина;
- содержание гуанина равно содержанию цитозина.

Таким образом, молекула ДНК слагается из двух *комплементарных*, или дополняющих друг друга, цепей.

Диаметр двойной спирали составляет 2 нм, расстояние между соседними парами оснований вдоль спирали 0,34 нм. Полный оборот двойная спираль делает через 10 пар.

Две цепи ДНК скреплены друг с другом водородными связями между азотистыми основаниями, расположенными внутри двойной спирали, где пуриновому основанию одной цепи всегда соответствует пиримидиновое – другой. Фрагмент молекулы выглядит так:

Таким образом, **последовательность азотистых оснований одной цепи ДНК полностью предопределяется последовательностью оснований другой**.

При нагревании раствора ДНК в определённых условиях до 80–90 °C происходит *денатурация* нуклеиновой кислоты: разделение её молекулы на две отдельные цепи с потерей биологической активности. При осторожном охлаждении имеет место обратный процесс – *ренатурация* с восстановлением биологической активности.

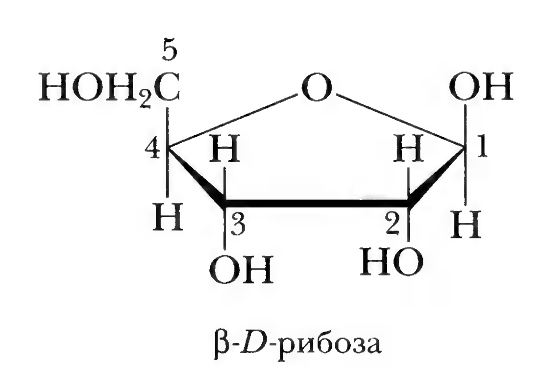
Важной проблемой в молекулярной биологии является определение нуклеотидной последовательности в ДНК. Больших успехов в этом направлении добился Фредерик Сенгер, который разработал метод определения аминокислотной последовательности белков и в 1958 г. получил Нобелевскую премию в области химии за определение структуры инсулина.

Рибонуклеиновые кислоты (РНК)

Молекулярная масса молекулы РНК достигает 1,5–2 млн. В составе таких молекул 4–6 тыс. отдельных нуклеотидов. Установлено, что количество РНК меняется в зависимости от типа клеток, возраста и физиологического состояния организма.

При полном гидролизе РНК образуются так же, как и в случае ДНК четыре азотистых основания: два пуриновых – *аденин* и *гуанин* и два пиримидиновых – *цитозин* и *урацил*, моносахарид – рибоза и фосфорная кислота.

Таким образом, состав РНК отличается от состава ДНК набором азотистых оснований (вместо тимина – урацил) и моносахаридом (вместо дезоксирибозы – рибоза).



β-*D*-рибоза

Азотистое основание соединяется в молекуле нуклеотида с моносахаридом с участием гликозидного гидроксила (см. с. 405).

Нуклеиновым кислотам принадлежит очень важная роль в **обеспечении специфического синтеза биополимеров в организме человека, животных, растений, микроорганизмов**.

Доказательствами прямой взаимосвязи РНК с ростом и размножением являются данные экспериментов по включению синтетических аналогов пуриновых и пиримидиновых оснований в состав РНК, что было изучено на некоторых бактериях и растительных вирусах. Включившись в состав РНК вируса табачной мозаики или РНК бактериальной клетки, они вызывают полное прекращение размножения вирусов и остановку роста бактерий.

Выделение из биологических объектов НК уже не является единственным методом их получения. Широкое распространение получил синтез нуклеиновых кислот. Для этой цели созданы автоматические синтезаторы НК, отличающиеся высокой производительностью и надёжностью. Особенно важен химический синтез нуклеиновых кислот для получения генов, их фрагментов. Первый такой синтез гена аланиновой транспортной РНК был осуществлён уже в 1972 г.

Основные выводы

1. Нуклеиновые кислоты являются биополимерами, участвуя в передаче наследственных свойств организма и в биосинтезе.

2. При гидролизе нуклеиновых кислот образуются *нуклеотиды*. Нуклеотид состоит из трёх частей: *азотистого гетероциклического основания* (пуринового и пиримидинового ряда), *моносахарида* (пентозы: рибозы или дезоксирибозы) и *остатка фосфорной кислоты*.

3. В зависимости от природы моносахарида нуклеиновые кислоты подразделяются на *рибонуклеиновые* кислоты (РНК) и *дезоксирибонуклеиновые* кислоты (ДНК). В составе РНК в качестве моносахарида – рибоза, а в составе ДНК – дезоксирибоза.

4. Молекула ДНК представляет собой двойную спираль. Последовательности азотистых оснований в молекуле ДНК подчиняются принципу *комплементарности*: против А располагается Т, против Т – А, против Г – Ц и, наконец, против Ц – Г.

Ключевые понятия. Нуклеиновые кислоты • РНК и ДНК • Комплементарность

Вопросы и задания

❖ **1.** Приведите примеры влияния водородной связи на стабилизацию структур биополимеров.

◇ **2.** С участием каких атомов и почему реализуется водородная связь между азотистыми основаниями в молекуле ДНК?

◇ **3.** Поясните следующие термины: «комплементарность», «нуклеотид». «нуклеозид».

◇ **4.** Какие различия в составе и строении РНК и ДНК вы могли бы отметить?

◇ **5.** Какие продукты образуются при полном гидролизе РНК и ДНК?

❖ **6.** Известно, что в составе ДНК имеются азотистые основания пуринового и пиримидинового ряда. Почему всё-таки этот биополимер носит название кислоты (*дезоксирибонуклеиновая кислота*), а не основания?

Глава 13

Теоретические основы курса органической химии

§ 62. Теория химического строения органических соединений

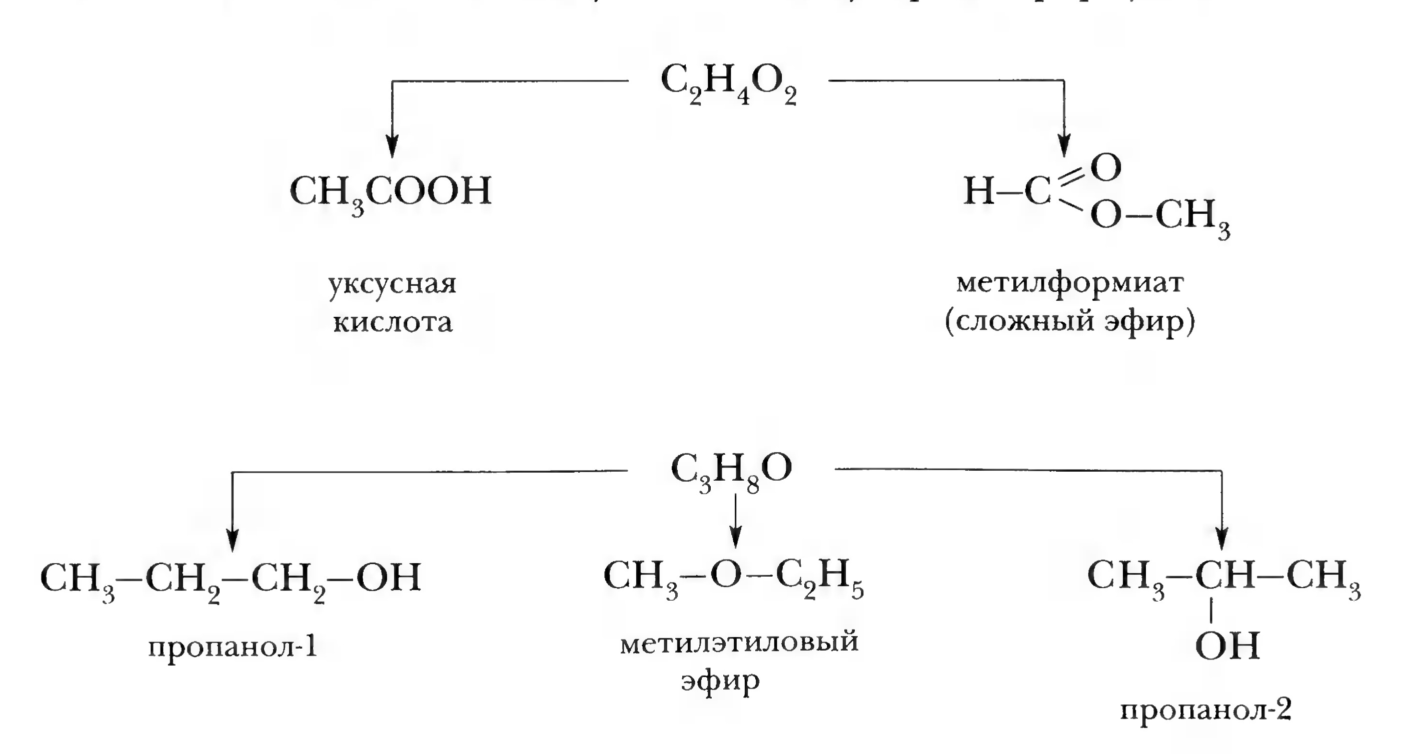
Изучение курса органической химии мы начали со знакомства с теорией строения органических соединений А.М. Бутлерова. Дальнейшее развитие этой теории происходило по двум основным направлениям: *появление электронных теорий* в органической химии (связь электронного строения с реакционной способностью) и *учение о стереохимии* (связь пространственного строения молекул с реакционной способностью).

Многое в химическом поведении органических веществ нам теперь понятно именно с этих позиций. Рассмотрим основные положения теории в свете приобретённых знаний.

Атомы в молекулах соединяются в строго определённом порядке согласно валентности элементов

Структурная формула любого органического соединения — прекрасная иллюстрация этого положения теории строения. При этом надо помнить, что *атом углерода в органических соединениях четырёхвалентен.*

Запишем некоторые из возможных структурных формул органических соединений, отвечающих следующим молекулярным формулам:



Свойства органических веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах, то есть от химического строения

Именно это положение теории строения объясняет такое явление, как *изомерия*: вещества, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разные свойства, должны отличаться по химическому строению. Рассмотрим несколько примеров.

Молекулярной формуле C_2H_6O соответствуют две структурные формулы: *диметиловый эфир* $CH_3{-}O{-}CH_3$ (класс простых эфиров R–O–R) и *этанол* $CH_3{-}CH_2{-}OH$ (класс спиртов R–OH).

В структурной формуле спирта атом водорода гидроксильной группы, соединённый с более электроотрицательным атомом кислорода, заметно отличается от остальных водородных атомов и способен замещаться на металл.

$$CH_3CH_2OH + Na \rightarrow CH_3CH_2ONa + \tfrac{1}{2}\,H_2$$

С *простым эфиром* эта реакция не идёт. А вот с иодоводородом HI реагируют оба структурных изомера, но при этом образуются различные продукты:

$$CH_3CH_2OH + HI \rightarrow \underset{\text{иодэтан}}{CH_3CH_2I} + H_2O$$

$$CH_3{-}O{-}CH_3 + HI \rightarrow \underset{\text{метанол}}{CH_3OH} + \underset{\text{иодметан}}{CH_3I}$$

Спирты и простые эфиры обладают различными физическими свойствами: низшие алифатические спирты – *жидкости* с аномально высокими температурами кипения за счёт межмолекулярных водородных связей, а низшие эфиры – *газы* или легколетучие жидкости. Низшие спирты смешиваются с водой, а простые эфиры в ней практически не растворимы.

Рассмотрим другой пример: *пентен-1* (класс алкенов) и *циклопентан* (класс циклоалканов) имеют один и тот же качественный и количественный состав (C_5H_{10}), но различаются по химическому строению, что является причиной их разной реакционной способности. Пентен-1 обесцвечивает бромную воду, легко вступая в реакцию электрофильного присоединения (A_E):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

а циклопентан склонен к реакциям радикального замещения (S_R):

$$C_5H_{10}\ (\text{циклопентан}) \xrightarrow[-\,HBr]{Br_2,\ h\nu} C_5H_9Br\ (\text{бромциклопентан})$$

С эволюцией теории строения органических соединений А.М. Бутлерова претерпело изменение и само понятие ***химического строения***, которое

включает не только *порядок соединения атомов в молекулах*, но также *электронное* и *пространственное строение*.

Именно электронной структурой обусловлен комплекс специфических свойств сопряжённых диенов по сравнению с диенами с изолированными двойными связями: повышенная термодинамическая стабильность, тенденция к выравниванию длин связей, реакции 1,4-присоединения.

Ярко выраженная склонность бензола и его гомологов к реакциям замещения, а не присоединения также объясняется в первую очередь особым типом электронной структуры этих соединений: полной делокализацией электронной плотности с образованием устойчивой ароматической системы.

Различие в распределении электронной плотности изомерных *бутина-1* и *бутина-2* приводит и к особым реакциям для каждого из них. Так, в ацетиленовом углеводороде с концевой тройной связью атом водорода, соединённый с углеродным атомом в *sp*-гибридном состоянии, обладает «кислым» характером и способен замещаться на металл:

$$2HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + 2Na \rightarrow 2NaC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + H_2\uparrow$$

Для изомерных непредельных дикарбоновых кислот – *фумаровой* и *малеиновой* – порядок соединения атомов в молекулах и местоположение двойной связи одинаково, но различается *пространственное* расположение карбоксильных групп относительно двойной связи, что приводит к различию в физических и химических свойствах: *транс*-изомер термодинамически более стабилен, *цис*-изомер – полярнее:

$$\begin{matrix} HOOC \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} H \\ HOOC \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix}$$

фумаровая кислота   малеиновая кислота

Малеиновая кислота легко вступает в реакцию внутримолекулярной дегидратации вследствие благоприятного расположения карбоксильных групп, а для фумаровой кислоты такая реакция не характерна:

$$\begin{matrix} HC{-}COOH \\ \| \\ HC{-}COOH \end{matrix} \xrightarrow[-\,H_2O]{t} \begin{matrix} HC{-}C{=}O \\ \| \quad\ \ \ \ \backslash O \\ HC{-}C{=}O \end{matrix}$$

малеиновая кислота   малеиновый ангидрид

Атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга

В 1869 г. В.В. Марковников, ученик А.М. Бутлерова, защитил докторскую диссертацию по проблеме взаимного влияния атомов в молекулах, обратив внимание на тот факт, что реакция присоединения галогеноводородов

и воды к несимметричным алкенам происходит определённым образом: атом водорода присоединяется к *наиболее гидрогенизированному*, а атом галогена (или гидроксигруппа) – к наименее гидрогенизированному углеродному атому. Вспомним уравнение реакции:

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3-CHBr-CH_3$$

Введение акцепторного заместителя приводит к присоединению галогеноводорода против *правила Марковникова*:

$$CF_3-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CF_3-CH_2-CH_2Br$$

В чём же, собственно, влияние, оказываемое заместителем?

Индуктивный и мезомерный эффект. Заместители по своим электронным эффектам могут быть подразделены на ***донорные*** (подающие электронную плотность) и ***акцепторные*** (оттягивающие электроны на себя с соседнего центра). Смещение электронов по линии σ-связей и (или) π-связей приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле, а значит, и к изменению реакционной способности.

Если заместитель увеличивает электронную плотность по цепи атомов в сравнении с водородом, он обладает *положительным индуктивным эффектом* (+I). Таким положительным эффектом обладают, например, алкильные группы.

Если заместитель уменьшает электронную плотность по цепи, оттягивая электроны на себя, такое влияние обозначается как (–I) *(отрицательный индуктивный эффект)*. Подобное действие характерно для трифторметильной группы CF_3.

$$CH_3 \rightarrow \overset{\delta^+}{C}H\overset{\frown}{=}\overset{\delta^-}{C}H_2 \qquad\qquad CF_3 \leftarrow \overset{\delta^-}{C}H\overset{\frown}{=}\overset{\delta^+}{C}H_2$$

Другой эффект, *эффект сопряжения*, или *мезомерный* (±*M*), проявляется тогда, когда заместители имеют π- или *p*-электроны (неподелённые электронные пары). Благодаря такому сочетанию имеет место перекрывание π- или *p*-орбиталей заместителя с соответствующими орбиталями углеродных атомов цепи или бензольного кольца (обозначается такое смещение электронов изогнутой стрелкой:

$$C_6H_5 \leftarrow \ddot{O} \leftarrow H$$

Влияние заместителей на химические свойства. Влияние заместителей сказывается и на *скорости реагирования*. Так, относительная скорость бромирования тетраметилэтилена по сравнению с незамещённым этиленом увеличивается на несколько порядков благодаря влиянию заместителей:

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3{-}C(CH_3)(Br){-}C(CH_3)(Br){-}CH_3$$

Характер заместителя влияет и на ***кислотно-осно́вные свойства*** органических соединений. Проследим, как изменяется осно́вность в ряду соединений:

+*M*-эффект

$C_6H_5{\to}\ddot{N}H_2$ $\quad$ $H{-}\ddot{N}H_2$ $\quad$ $CH_3{\to}\ddot{N}H_2$ $\quad$ $(CH_3)_2{\to}\ddot{N}H$

Благодаря донорному эффекту метильной группы осно́вность диметиламина превосходит осно́вность аммиака, метиламина и анилина. Ослабление осно́вных свойств анилина происходит вследствие донорного эффекта сопряжения аминогруппы (+*M*-эффект).

Не участвуя непосредственно в тех или иных химических превращениях, заместитель существенным образом может менять *реакционную способность фрагмента молекулы*, соединённого с ним. Известно, что гидролиз бензилхлорида водным раствором щёлочи проходит довольно легко:

$$C_6H_5{-}CH_2{\to}Cl \xrightarrow[-\,NaCl]{NaOH} C_6H_5{-}CH_2{-}OH$$

−*I*-эффект

Аналогичный процесс для хлорбензола требует высокой температуры и давления (300 °С, 250 атм). Почему?

В молекуле хлорбензола *p*-орбиталь хлора включена в π-систему бензольного кольца. Атом хлора в хлорбензоле менее подвижен, труднее подвергается замещению:

+*M*-эффект

$$C_6H_5{\to}\ddot{Cl} \xrightarrow[-\,NaCl]{NaOH,\ 300\ ^\circ C,\ 250\ атм.} C_6H_5{-}OH$$

Говоря о различных следствиях влияния заместителей на направление химического процесса, изменение реакционной способности молекулы и т. д., мы пока ещё не останавливались на самой проблеме *взаимного* влияния. Рассмотрим это на примере фенола, сравнив его химическое поведение с незамещённым бензолом, с одной стороны, и с алифатическим спиртом — с другой:

C_6H_6 — бензол $\quad$ C_6H_5OH — фенол $\quad$ $CH_3{-}CH_2{-}OH$ — этанол (спирт)

Обсудим, как изменилась реакционная способность атомов водорода бензольного кольца при введении в качестве заместителя гидроксигруппы и как фенильный радикал в сравнении с алкильной группой повлиял на кислотные свойства группы –OH.

И бензол, и фенол реагируют с бромом (реакция электрофильного замещения). Но, в отличие от бензола, фенол реагирует с бромной водой в мягких условиях, без катализатора, с образованием трибромпроизводного. Напомним уравнение этой реакции:

$$C_6H_5OH \xrightarrow[-\,3HBr]{3Br_2} C_6H_2Br_3OH$$

2,4,6-трибромфенол

Гидроксильная группа в молекуле фенола, обладая положительным эффектом сопряжения, активирует бензольное кольцо.

По этой же причине атом водорода в гидроксильной группе фенола существенно более «кислый», чем в молекуле алифатического спирта, и если с металлическим натрием реагируют и фенол, и спирт, то уже реакция со щёлочью для спирта практически не идёт.

Прогноз реакционной способности. Знание эффектов заместителей в молекулах органических соединений позволяет осуществить прогноз сравнительной реакционной способности.

Исходя из распределения электронной плотности в молекулах, сопоставим сравнительную реакционную способность спиртов, альдегидов и карбоновых кислот:

$R{-}OH$ — спирт; $R{-}C(=O){-}H$ — альдегид; $R{-}C(=O){-}OH$ — кислота

В молекуле спирта и кислоты есть группа –OH.

В каком из этих классов соединений водород гидроксильной группы будет более «кислым», где легче пройдёт реакция его замещения на металл?

С другой стороны, в составе молекул карбоновых кислот и альдегидов есть карбонильная группа >C=O. Где в большей степени поляризована группа >C=O и, значит, легче будут проходить реакции присоединения по двойной связи C=O?

Анализ распределения электронной плотности в молекулах обсуждаемых соединений позволяет получить ответы на эти вопросы.

$$R\rightarrow O\leftarrow H \qquad R\rightarrow \overset{\delta^+}{C}\begin{smallmatrix}=\overset{\delta^-}{O}\\ H\end{smallmatrix} \qquad R\rightarrow \overset{\delta^+}{C}\begin{smallmatrix}=\overset{\delta^-}{O}\\ \ddot{O}\leftarrow \overset{\delta^+}{H}\end{smallmatrix}$$

+*M*-эффект

«Отток» электронной плотности от атома кислорода группы –OH в карбоновых кислотах приводит к тому, что связь O–H в кислоте менее прочная, чем в спиртах, атом водорода гидроксильной группы кислот легче замещается на металл.

Альдегиды активнее кислот в реакциях присоединения по карбонильной группе, поскольку поляризация связи $>C=O$ в молекулах альдегидов больше. В молекулах карбоновых кислот карбонильная функция *дезактивирована*: дефицит электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы компенсируется за счёт + *M*-эффекта.

Эти теоретические рассуждения соответствуют экспериментальным фактам.

Свойства органических веществ определяются их строением, и наоборот, зная строение, можно прогнозировать свойства

Если известна структурная формула вещества, можно предсказать те химические реакции, в которые данное соединение будет вступать. Например, структурная формула $H-C\equiv C-CH_2-CH_3$ бутина-1 указывает на следующие свойства химического соединения:

• для него характерны реакции двухстадийного присоединения;

• поскольку данный углеводород относится к классу алкинов, он может также вступать:

а) в реакцию гидратации в присутствии солей ртути (*реакция Кучерова*) с образованием метилэтилкетона:

$$HC\equiv C-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2O,\ Hg^{2+},\ H^+} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$$

б) в реакцию тримеризации (*реакция Бертло — Зелинского*) с образованием ароматического углеводорода:

$$3HC\equiv C-CH_2-CH_3 \xrightarrow{C\ (\text{актив.}),\ t,\ p} 1,3,5\text{-}(CH_3-CH_2)_3C_6H_3$$

(бензольное кольцо с заместителями CH_3-H_2C, CH_2-CH_3, CH_2-CH_3)

• наличие концевой тройной связи обеспечивает бутину-1 возможность вступать в *реакцию замещения* атома водорода на металл:

$$HC\equiv C-CH_2-CH_3 + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv C-CH_2-CH_3\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Если же, наоборот, известны свойства химического соединения, можно прогнозировать его строение.

Например, имеется углеводород состава C_6H_{12}, о котором известно, что он обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия без нагревания, образует гексан нормального строения при гидрировании в присутствии платинового катализатора и, кроме того, при окислении раствором $KMnO_4$ в серной кислоте при нагревании образует смесь двух кислот типа R–COOH.

Требуется установить структуру исходного углеводорода.

Исходный углеводород состава C_6H_{12} (общая формула C_nH_{2n}) может относиться к классу *алкенов* и *циклоалканов*. Обесцвечивание бромной воды и раствора $KMnO_4$ при нагревании указывает на то, что искомый углеводород является алкеном, а именно одним из трёх изомерных гексенов с неразветвленной структурой углеродного скелета, что следует из условия гидрирования. Приведём их формулы:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

гексен-1

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

гексен-2

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

гексен-3

Последнее условие позволяет выбрать окончательную структуру – *гексен-2*, при окислении которого образуются две кислоты типа RCOOH – уксусная и масляная:

$$CH_3{-}CH{\stackrel{\wr}{=}}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2SO_4} CH_3OOH + C_3H_7COOH$$

Химическое строение может быть установлено химическими методами

Синтез и *анализ* – взаимодополняющие методы установления строения органического соединения. При этом возможности структурного анализа (обнаружение функциональных групп, сопряжённых систем, неравноценных водородных атомов и т. д.) заметно возросли с внедрением *спектральных* методов.

Основные выводы

1. Свойства веществ зависят не только от качественного и количественного состава молекул, но и от их строения.
2. Атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга.

3. Свойства органических веществ определяются их строением, и наоборот, зная строение, можно прогнозировать свойства.

Ключевые понятия. Химическое строение • Взаимное влияние • Индуктивный эффект • Мезомерный эффект • Эффект сопряжения

Вопросы и задания

❖ **1.** «От химического строения зависят реакции; следовательно, зная эту зависимость и выражая формулой строение, мы выражаем все те превращения, которым вещество может подвергнуться». Это слова А.М. Бутлерова. Подтвердите на конкретных примерах справедливость такого утверждения.

◆ **2.** Химические свойства функциональных групп зависят от того, с каким фрагментом молекулы они соединены: с алкильной, арильной или ацильной группой. Проиллюстрируйте это утверждение на примере следующих функциональных групп: $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$.

◇ **3.** На примере галогено- и аминосодержащих органических соединений обсудите проблему взаимного влияния атомов в молекулах.

◆ **4.** Приведите примеры характерных химических реакций углеводородов, молекулы которых содержат атомы углерода только в sp^2-гибридном состоянии.

❖ **5.** Выберите среди перечисленных соединений те, которые могут выступать в качестве кислот, и подтвердите свой выбор соответствующими уравнениями химических реакций: пиридин, NH_3, C_2H_2, CCl_4, CH_4, $AlCl_3$, CH_3OH, C_6H_5OH, пиррол, фенол.

◆ **6.** Выберите среди перечисленных соединений те, которые могут выступать в качестве оснований, и подтвердите свой выбор соответствующими уравнениями химических реакций: CH_3NH_2, C_2H_2, CCl_4, $AlCl_3$, $C_2H_5-O-C_2H_5$, CH_3OH, CH_3CONH_2, NH_2CH_2COOH.

§ 63. Генетическая связь между основными классами органических соединений

Зная химию функциональных групп, условия химических превращений, можно планировать органический синтез, переходя от простейших представителей органических веществ (*алканов*) к более сложным — высокомолекулярным соединениям (*белкам*, *каучукам*, *полимерам* и др.).

Основные пути обсуждаемых превращений представлены на схеме (рис. 69).

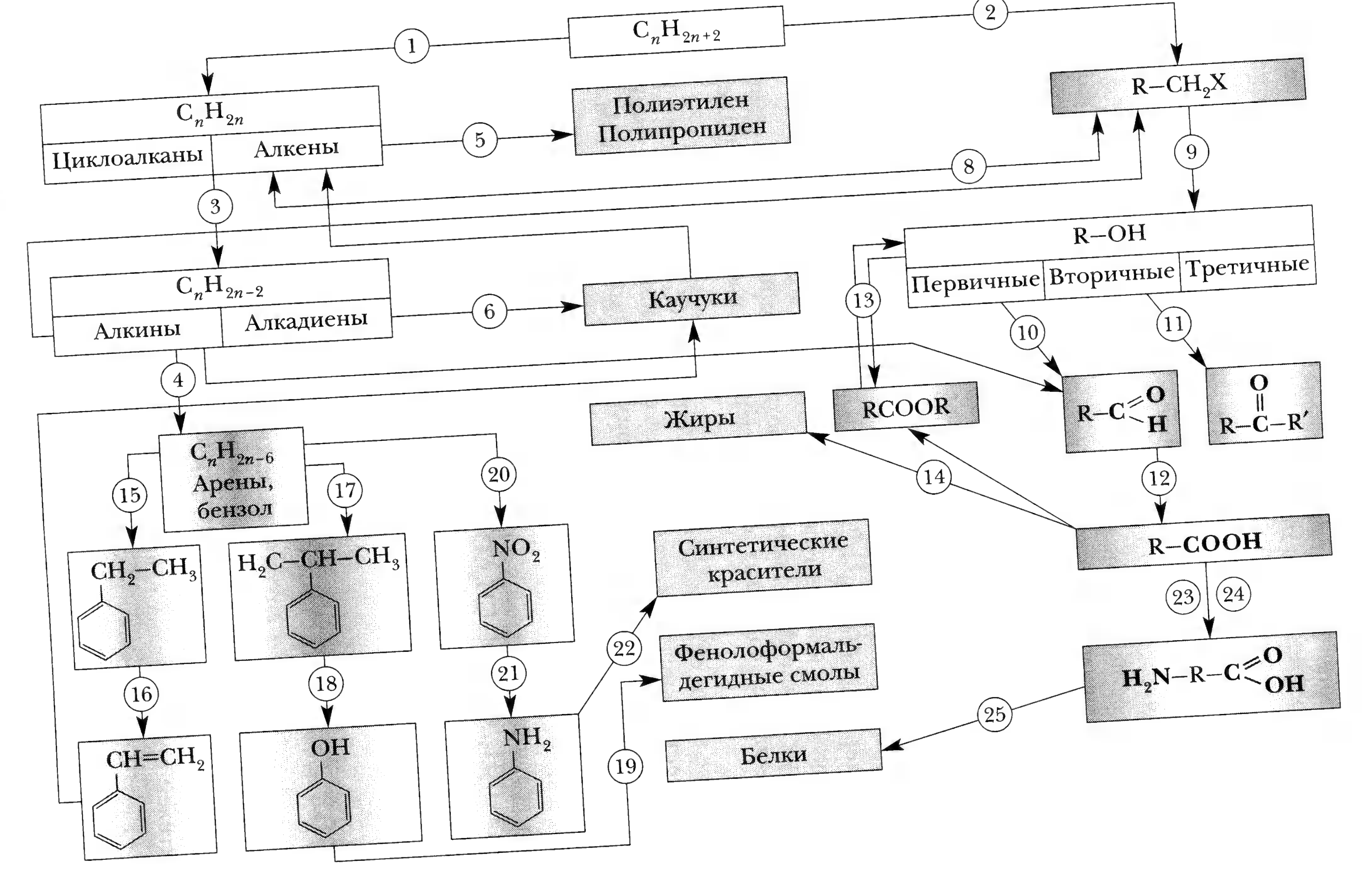


Рис. 69. Генетическая связь между основными классами органических веществ

В результате реакции каталитического дегидрирования при повышенных температурах и давлении из предельных углеводородов образуются непредельные углеводороды:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} \quad (1)$$

Такому составу соответствуют *алкены* и *циклоалканы*. В свою очередь, дегидрирование этих углеводородов приводит к ещё более ненасыщенным углеводородам состава C_nH_{2n-2}: *алкинам*, *алкадиенам*, *циклоалкенам* (3). Очевидно, что возможен и обратный переход алкинов и диенов соответственно в алкены и в алканы при каталитическом гидрировании непредельных углеводородов. От алкинов с помощью реакции тримеризации можно непосредственно перейти к *ароматическим углеводородам* (4):

$$3HC\equiv CH \xrightarrow[\text{C (актив.)}]{500\text{–}600\ ^\circ\text{C}} C_6H_6 \quad (4)$$

Располагая углеводородами в качестве исходного сырья, можно осуществить *синтез полимеров*. В реакцию полимеризации легко вступают углеводороды с кратными связями. Например, при полимеризации этилена образуется *полиэтилен* (5):

$$n\,H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[p]{t,\ \text{кат.}} (-CH_2-CH_2-)_n \quad (5)$$

Полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии *катализатора Циглера — Натта* приводит к получению *синтетического каучука* со строго *цис*-стереорегулярной структурой (5):

$$nH_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{TiCl_4,\ Al(C_2H_5)_3} \left(\begin{matrix} -CH_2 & & CH_2- \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH{=}CH & \end{matrix}\right)_n \quad (6)$$

Получение кислородсодержащих органических соединений

Из углеводородов можно получать и *функциональные производные*, которые являются ценным сырьём для синтеза новых материалов.

Функциональные производные алифатических углеводородов. При *радикальном галогенировании алканов* образуются *алкилгалогениды*. Эти же соединения можно получить из соответствующих алкенов (2) в реакции гидрогалогенирования, которая для несимметричных алкенов идёт по *правилу Марковникова*:

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3\rightarrow\overset{\delta^+}{C}H{=}\overset{\delta^-}{C}H_2} + \overset{\delta^+}{H}\overset{\delta^-}{Br} \longrightarrow \underset{\text{2-бромпропан}}{CH_3-CHBr-CH_3} \quad (2)$$

При взаимодействии *спиртового раствора щёлочи* с алкилгалогенидами вновь образуются *алкены*. Отщепление галогеноводородов происходит преимущественно *по правилу Зайцева* – атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного углеродного атома (8):

$$\underset{\text{2-бромбутан}}{CH_3{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow[-\ HBr]{NaOH\ (\text{спирт. р-р}),\ t} \underset{\text{бутен-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} \qquad (4)$$

Если вместо спиртового раствора щёлочи использовать водный раствор, реакция пройдёт иначе – образуются спирты (9).

При окислении спиртов можно получить новые функциональные производные углеводородов: из первичных спиртов образуются *альдегиды* (10), из вторичных – *кетоны* (11):

$$\underset{\text{пропанол-1}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH} \xrightarrow{CuO,\ t} \underset{\text{пропаналь}}{CH_3{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}{=}O\\ {-}H\end{smallmatrix}} \qquad (10)$$

$$\underset{\text{пропанол-2}}{CH_3{-}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}{-}CH_3} \xrightarrow{CuO,\ t} \underset{\substack{\text{пропанон}\\ \text{(ацетон)}}}{CH_3{-}\underset{\substack{\|\\ O}}{C}{-}CH_3} \qquad (11)$$

Третичные спирты в обычных условиях не окисляются.

Дальнейшее окисление альдегидов приводит к соответствующим *карбоновым кислотам* (12):

$$RCH_2CHO \xrightarrow[-\ Cu_2O\downarrow,\ H_2O]{Cu(OH)_2,\ t} RCH_2COOH \qquad (12)$$

Кетоны в обычных условиях устойчивы к окислению.

При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии минеральных кислот образуются *сложные эфиры* (*реакция этерификации*) (13):

$$CH_3COOH + CH_3OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{сложный эфир}}{CH_3{-}\overset{\substack{O\\ \|}}{C}{-}OCH_3} + H_2O \qquad (13)$$

Именно так французский химик М. Бертло впервые синтезировал *жиры* – сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высокомолекулярных карбоновых кислот (14).

Функциональные производные ароматических углеводородов. Важнейшие функциональные производные можно получить и на основе ароматических углеводородов. Они являются исходным сырьём для производства *пласт-*

масс, каучука, синтетических красителей, взрывчатых веществ, лекарственных средств.

Так, при алкилировании бензола можно получить *этилбензол* – сырьё для синтеза стирола. В качестве алкилирующих агентов можно использовать спирты и алкены в присутствии минеральной кислоты либо алкилгалогениды с участием катализатора $AlCl_3$ (15):

$$C_6H_6 \xrightarrow{+\,CH_3CH_2Cl,\ AlCl_3 \quad / \quad +\,C_2H_4,\ H^+ \quad / \quad +\,CH_3CH_2OH,\ H^+} C_6H_5CH_2CH_3 \qquad (15)$$

этилбензол

Синтезы на основе аренов

При дегидрировании этилбензола образуется *стирол* (16):

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[-\,H_2]{Pt,\ t} C_6H_5CH{=}CH_2 \qquad (16) \qquad (16)$$

Стирол – материал для синтеза *полистирола* и *бутадиен-стирольного каучука*:

$$n\,C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[t]{\text{кат.},\ p} \left[-CH(C_6H_5)-CH_2-\right]_n$$

полистирол

Из хлорбензола при обработке водной щёлочью в жёстких условиях при температуре 300 °C и высоком давлении (250 атм) можно получить *фенол* (18) – материал для синтеза *фенолоформальдегидных смол* (19).

При нитровании бензола нитрующей смесью (концентрированной азотной и серной кислотами) образуется *нитробензол* (20), который далее может быть восстановлен до *анилина* (21):

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[-\,2H_2O]{Zn\,+\,HCl} C_6H_5NH_2 \qquad (21) \qquad (21)$$

На основе анилина возможно получение *синтетических красителей* (*реакция азосочетания*; 22):

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[0-5\ ^\circ C]{NaNO_2,\ 3HCl} \left[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\right]Cl^- \xrightarrow[pH = 4-8]{C_6H_5NH_2} C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2 \qquad (22)$$

п-аминоазобензол

Основной способ получения α-*аминокислот* в лаборатории – это взаимодействие карбоновых кислот с бромом или хлором в присутствии незначительных количеств красного фосфора (*реакция Геля – Фольгарда – Зелинского;* 23):

$$CH_3-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH \xrightarrow[-\ HCl]{+\ Cl_2,\ P\ (\text{красн.})} CH_3-\overset{\alpha}{C}HCl-COOH \qquad (23)$$

α-Галогенопроизводные кислот, взаимодействуя с избытком аммиака, образуют α-*аминокислоты* (24):

$$CH_3-\overset{\alpha}{C}H(Cl)-COOH \xrightarrow{NH_3\ (\text{изб.})} CH_3-CH(NH_2)-COONH_4 \xrightarrow[-\ NH_4Cl]{HCl}$$

$$\xrightarrow[-\ NH_4Cl]{HCl} CH_3-\overset{\alpha}{C}H(NH_2)-COOH \qquad (24)$$

Высокомолекулярные продукты реакции поликонденсации α-аминокислот – *полипептиды* и *белки*. Начальный этап этого процесса может быть проиллюстрирован следующим уравнением (25):

$$CH_3-CH(NH_2)-C(=O)-OH + H-NH-CH(CH_3)-COOH \xrightarrow{-\ H_2O}$$

$$\xrightarrow{-\ H_2O} CH_3-CH(NH_2)-C(=O)-NH-CH(CH_3)-COOH \qquad (25)$$

дипептид аланилглицин (Ala–Gly)

Таким образом, используя сравнительно простые низкомолекулярные органические соединения, посредством серии химических превращений

возможно осуществить синтез высокомолекулярных веществ: пластмасс, каучуков, важнейших биополимеров и т. д.

Основные выводы

1. Зная химию функциональных групп и условия химических превращений, можно из сравнительно простых органических соединений (*углеводородов*) планировать синтез более сложных.
2. Получение функциональных производных алифатических и ароматических углеводородов (нитросоединений, галогенопроизводных, спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и т. д.) позволяет использовать их в качестве сырья при синтезе важнейших соединений (*синтетических* и *биополимеров, лекарственных препаратов, красителей* и т. д.).

Именные реакции. Реакция Геля – Фольгарда – Зелинского

Вопросы и задания

❖ **1.** Предложите метод синтеза хлоропренового каучука, исходя из метана и неорганических реагентов.

❖ **2.** Рассмотрите реакции галогенов с органическими соединениями различных классов: алканов, алкенов, диенов, ароматических углеводородов, фенолов, карбоновых кислот, углеводов. Где могут быть использованы эти галогенопроизводные?

◆ **3.** Как синтезировать полученное Н.Н. Зининым в 1842 г. одно из важнейших органических веществ, если использовать воздух, воду, известняк и кокс?

◆ **4.** На 2-бром-4-метилфенол подействовали последовательно следующими реагентами:

а) концентрированной азотной кислотой;

б) горячим раствором перманганата калия;

в) железными опилками в соляной кислоте;

г) водородом в присутствии платинового катализатора при нагревании и повышенном давлении.

Какие соединения образовывались на каждом из этапов? Напишите уравнения химических реакций и обоснуйте их.

§ 64. Окислительно-восстановительные реакции в органической химии*

Существуют многочисленные критерии классификаций химических реакций. Одним из важнейших является признак изменения степеней окисления атомов элементов. В зависимости от этого химические реакции подразделяются на ***окислительно-восстановительные*** и реакции, проходящие ***без изменения степени окисления***.

Напомним основные понятия теории окислительно-восстановительных реакций.

Степень окисления соответствует заряду, который возник бы на атоме данного элемента в химическом соединении, если предположить, что все электронные пары, с помощью которых данный атом связан с другими, полностью смещены к атомам элементов с большей электроотрицательностью.

Окислитель – вещество, содержащее атомы или ионы, принимающие электроны:

$$X^m \text{ (окислитель)} + n\bar{e} = X^{(m-n)}$$

где m – степень окисления атома элемента в исходном веществе; n – число электронов.

Восстановитель – вещество, содержащее атомы или ионы, отдающие электроны:

$$Y^m \text{ (восстановитель)} - n\bar{e} = Y^{(m+n)}$$

Окисление – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом; при этом степень окисления элемента повышается.

Восстановление – процесс приёма электронов атомом, молекулой или ионом; при этом степень окисления элемента понижается.

Окисление и восстановление органических веществ

Повышенная склонность органических соединений к окислению обусловлена различными причинами:

• наличием кратных связей в молекуле (двойных, тройных и т. д.). Именно поэтому так легко окисляются алкены, алкины, алкадиены;

• наличием определённых функциональных групп: альдегидной –CHO, сульфгидрильной –SH, гидроксильной –OH (фенольной и спиртовой), аминной $-NH_2$;

• наличием активированных алкильных групп, расположенных по соседству с кратными связями. Например, пропен может быть окислен до непредельного альдегида акролеина:

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{O_2,\ H_2O,\ \text{кат.}} \begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!\!>C-CH=CH_2$$

Толуол в зависимости от условий можно окислить до бензилового спирта, бензальдегида или бензойной кислоты. Основной промышленный способ получения бензойной кислоты – жидкофазное каталитическое окисление толуола воздухом при 130–160 °C и давлении 308–790 кПа в присутствии катализаторов – бензоатов кобальта и марганца:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{O_2,\ t,\ p,\ \text{кат.}} C_6H_5COOH$$

• наличием *атомов водорода* при углеродном атоме, содержащем функциональную группу. Сравним первичные, вторичные и третичные спирты по реакционной способности к реакциям окисления:

$$CH_3-CH_2-OH$$

первичный спирт

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH$$

вторичный спирт

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OH$$

третичный спирт

Первичные и вторичные спирты, имеющие атомы водорода при углеродном атоме, несущем функциональную группу, окисляются легко: первые – до альдегидов, вторые – до кетонов. Третичные спирты, молекулы которых не имеют атома водорода при углеродном атоме, содержащем группу –OH, в обычных условиях не окисляются.

Другой пример подобного типа – карбонильные соединения: альдегиды окисляются легко с образованием соответствующей карбоновой кислоты:

$$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2SO_4} R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

альдегид — карбоновая кислота

Кетоны, аналогично третичным спиртам, в обычных условиях не окисляются.

Вычисление степени окисления атомов в органических веществах

Для определения степеней окисления атомов элементов в органических веществах существует два подхода.

1. Вычисление «средней» степени окисления атома углерода в молекуле органического соединения, как это показано ниже на примере молекулы пропана:

$$\overset{-8/3}{C_3}\overset{+1}{H_8}$$

Этот способ применяется при вычислении степени окисления атомов неорганических соединений.

Как правило, такой подход оправдан, когда в ходе реакции, например горения, полного разложения, в органическом веществе разрушаются все химические связи.

2. Определение степени окисления каждого из углеродных атомов, что проиллюстрировано на примере молекулы пропана:

$$\overset{-3}{C}\overset{+1}{H_3}-\overset{-2}{C}\overset{+1}{H_2}-\overset{-3}{C}\overset{+1}{H_3}$$

В этом случае степень окисления любого атома углерода в органическом соединении равна алгебраической сумме числа всех его связей с атомами более электроотрицательных элементов (O, N, Cl, S и т. д.), учитываемых со знаком «+», и числа связей с атомами водорода или другого более электроположительного элемента, учитываемых со знаком «–». При этом связи с соседними углеродными атомами не учитываются.

В качестве простейшего примера определим степень окисления углерода в молекуле метанола. Напишем структурную формулу метанола:

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H—C—O—H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Атом углерода связан с тремя атомами водорода (эти связи учитываются со знаком «–»), а одной связью – с атомом кислорода (учитывается со знаком «+»). Получаем: $-3 + 1 = -2$.

Таким образом, степень окисления атома углерода в метаноле равна -2.

Изменение степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях

Вычисленная степень окисления углерода хотя и является *условной величиной*, но указывает на характер смещения электронной плотности в молекуле, а её изменение в результате реакции свидетельствует об имеющем место окислительно-восстановительном процессе.

Рассмотрим цепочку превращений веществ:

$$\underset{\text{этан}}{CH_3-CH_3} \rightarrow \underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2} \rightarrow \underset{\text{этанол}}{CH_3-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}} \rightarrow \underset{\text{этаналь}}{CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} \rightarrow \underset{\text{этановая кислота}}{CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}} \rightarrow CO_2$$

При каталитическом дегидрировании этана получается этилен; продукт гидратации этилена – этанол; его окисление приведёт к этаналю, а затем и к уксусной кислоте. При сгорании последней образуются углекислый газ и вода.

Определим степени окисления каждого атома углерода в молекулах перечисленных веществ:

$$\overset{-3}{C}H_3-\overset{-3}{C}H_3 \rightarrow \overset{-2}{C}H_2=\overset{-2}{C}H_2 \rightarrow \overset{-3}{C}H_3-\underset{\substack{|\\ OH}}{\overset{-1}{C}H_2} \rightarrow \overset{-3}{C}H_3-\overset{+1}{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \rightarrow \overset{-3}{C}H_3-\overset{+3}{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH} \rightarrow \overset{+4}{C}O_2$$

Можно заметить, что в ходе каждого из этих превращений степень окисления одного из углеродных атомов постоянно меняется. В направлении от этана к оксиду углерода(IV) происходит увеличение степени окисления атома углерода.

Несмотря на то что в ходе любых окислительно-восстановительных реакций осуществляются как окисление, так и восстановление, их классифицируют в зависимости от того, что происходит непосредственно с органическим соединением (если оно окисляется — говорят о процессе окисления, если восстанавливается — имеет место восстановление).

Типы реакций окисления и восстановления в органической химии

Реакции окисления

1. *Отщепление водорода* (дегидрирование). Например, каталитическое дегидрирование циклогексана:

$$C_6H_{12} \xrightarrow[-\ 3H_2]{Pt,\ t} C_6H_6$$

2. *Разрыв углерод-углеродных связей* (простых, двойных, тройных). Примером таких реакций может быть *озонолиз* алкенов. Молекула озона присоединяется к алкенам с образованием неустойчивого озонида, который далее подвергается окислительному (действие пероксида водорода в уксусной кислоте) или восстановительному (действие цинка в уксусной кислоте) расщеплению. В первом случае образуются соответствующие карбоновые кислоты или кетоны, а во втором — альдегиды и кетоны:

$$CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-\ H_2O_2]{O_3,\ H_2O} (CH_3)_2C{=}O + HO{-}C({=}O){-}CH_3$$

2-метилбутен-2 (алкен); ацетон (кетон); уксусная кислота (карбоновая кислота)

$$CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-\ H_2O_2]{O_3,\ Zn,\ H_2O} (CH_3)_2C{=}O + H{-}C({=}O){-}CH_3$$

2-метилбутен-2; пропанон; этаналь

3. *Присоединение кислорода.* Например, окисление этилена кислородом воздуха в присутствии катализаторов, содержащих серебро, позволяет получить важный в промышленном отношении продукт — оксид этилена:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_2/Ag} H_2C{-}CH_2 \text{ (цикл через O)}$$

Реакции восстановления

1. *Замещение кислорода на водород.* Например, получение ароматических аминов восстановлением нитросоединений (*реакция Зинина*):

$$C_6H_5{-}NO_2 + 3H_2S \longrightarrow C_6H_5{-}NH_2 + 2H_2O + 3S\downarrow$$

2. *Гидрирование непредельных углеводородов:*

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

3. *Восстановление с расщеплением.* В качестве примера приведём реакцию расщепления азогруппы в азобензоле. Для этого используют сильные восстановители (например, Sn, Zn, Fe с соляной кислотой):

$$\underset{\text{азобензол}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5} \xrightarrow{Zn,\ HCl} 2\underset{\text{анилин}}{C_6H_5{-}NH_2}$$

Особое место среди окислительно-восстановительных реакций занимают **реакции диспропорционирования**, например *реакция Канниццаро*. В щелочной среде из альдегида, в молекуле которого отсутствуют атомы водорода при α-углеродных атомах, образуются соответствующие спирт и карбоновая кислота (а точнее, её соль):

$$2\,C_6H_5{-}C\!\!\begin{smallmatrix}{=}O\\ {-}H\end{smallmatrix} \xrightarrow{NaOH\ (\text{конц.})} C_6H_5{-}CH_2OH + C_6H_5{-}C\!\!\begin{smallmatrix}{=}O\\ {-}ONa\end{smallmatrix}$$

Хемоселективное окисление и восстановление

Если в процессе окисления-восстановления изменение претерпевает один фрагмент молекулы, а другой, способный к данному превращению, — нет, такие окислительно-восстановительные реакции называются *хемоселективными*.

Так, при окислении непредельного альдегида — акролеина — аммиачным раствором оксида серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$ окислению подвергается лишь альдегидная группа, а двойная углерод-углеродная связь оказывается незатронутой:

$$\underset{\text{акролеин}}{CH_2{=}CH{-}C\!\!\begin{smallmatrix}{=}O\\ {-}H\end{smallmatrix}} \xrightarrow{2[Ag(NH_3)_2]OH} \underset{\text{акрил аммония}}{CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONH_4} + 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + H_2O$$

Если же в качестве окислителя использовать раствор перманганата калия, окислению будут подвергаться и альдегидная группа, и двойная связь.

Точно так же можно продемонстрировать избирательное действие восстановителей. Например, *литийалюминийгидрид* ($LiAlH_4$) избирательно восстанавливают непредельные альдегиды до непредельных спиртов, не затрагивая двойную связь. А каталитическое гидрирование на никелевом катализаторе приведёт к получению предельного спирта, т. е. происходит восстановление как по карбонильной группе, так и по кратной связи:

$$CH_2{=}CH{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{LiAlH_4} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$$

пропен-2-ол-1
(аллиловый спирт)

$$CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

пропанол-1

Высокая селективность характеризует все биохимические окислительно-восстановительные процессы, осуществляемые в присутствии ферментов.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применяется как метод электронного баланса, так и метод полуреакций (электронно-ионный метод). Рассмотрим несколько конкретных примеров окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ.

Горение *н*-бутана. Схема реакции представлена ниже:

$$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Определим степени окисления каждого из углеродных атомов:

$$\overset{-3}{C}H_3{-}\overset{-2}{C}H_2{-}\overset{-2}{C}H_2{-}\overset{-3}{C}H_3$$

Схема электронного баланса будет выглядеть так:

$$\left.\begin{array}{l} 2\overset{-3}{C} - 14\bar{e} \rightarrow 2\overset{+4}{C} \\ 2\overset{-2}{C} - 12\bar{e} \rightarrow 2\overset{+4}{C} \end{array}\right| \; 2 \;\Big\}\; \text{окисление}$$

$$-26\bar{e}$$

$$\overset{0}{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2\overset{-2}{O} \qquad 13 \qquad \text{восстановление}$$

Таким образом, уравнение химической реакции горения *н*-бутана можно записать так:

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O$$

Реакция окисления этилена раствором перманганата калия в нейтральной среде без нагревания *(реакция Вагнера)*. Запишем схему этой реакции и расста-

вим коэффициенты в уравнении реакции, пользуясь двумя методами, известными из неорганической химии.

Метод электронного баланса:

$$\overset{-2}{C}H_2{=}\overset{-2}{C}H_2 + KM\overset{+7}{n}O_4 + H_2O \rightarrow HO{-}\overset{-1}{C}H_2{-}\overset{-1}{C}H_2{-}OH + \overset{+4}{Mn}O_2 + KOH$$

$$\left.\begin{array}{l} 2\overset{-2}{C} - 2\bar{e} \rightarrow 2\overset{-1}{C} \\ \overset{+7}{Mn} + 3\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{Mn} \end{array}\right| \begin{array}{ll} 3 & \text{окисление} \\ 2 & \text{восстановление} \end{array}$$

Уравнение химической реакции будет выглядеть так:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

Для определения коэффициентов можно воспользоваться и *методом полуреакций*. Этилен окисляется в этой реакции до этиленгликоля, а перманганат-ионы (MnO_4^-), в свою очередь, восстанавливаются с образованием диоксида марганца MnO_2.

Схемы соответствующих полуреакций представлены ниже:

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_4 + 2H_2O - 2\bar{e} \rightarrow C_2H_4(OH)_2 + 2H^+ \\ MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \end{array}\right| \begin{array}{l} 3 \\ 2 \end{array}$$

Суммарное электронно-ионное уравнение:

$$3C_2H_4 + 6H_2O + 2MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow 3C_2H_4(OH)_2 + 2MnO_2\downarrow + 8OH^- + 6H^+$$

$$3C_2H_4 + 2MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow 3C_2H_4(OH)_2 + 2MnO_2\downarrow + 2OH^-$$

Основные выводы

1. Повышенная склонность органических соединений к окислению обусловлена наличием в их молекулах кратных связей, функциональных групп –CHO, –SH, –OH, $-NH_2$, активированных алкильных групп, расположенных по соседству с кратными связями.
2. Все биохимические окислительно-восстановительные процессы, осуществляемые в присутствии ферментов, характеризуются высокой селективностью.

Ключевые понятия. Окисление, восстановление • Окислитель, восстановитель • Степень окисления • Хемоселективное окисление и восстановление

Именные реакции. Реакция Канниццаро

§ 65. Стратегия органического синтеза*

Заветной мечтой *химиков-синтетиков* было овладеть искусством синтеза веществ, которые в живой природе образуются в мягких условиях с высокими выходами и высокой *стереоселективностью*: при обычной температуре или под воздействием солнечных лучей.

Синтез соединения начинается с составления плана его получения: выбор исходных веществ, последовательности реакций и условий проведения экспериментов. При этом каждое соединение можно получить из *различных* исходных веществ и разными путями.

Обычно предпочтительным является самый короткий путь, дающий наибольший выход целевого продукта.

В структурном плане молекула органического вещества подразделяется на две части: *остов молекулы* и *функциональные группы*. Во второй половине XX в. были разработаны многочисленные методы взаимопревращения функциональных групп и построения углеродного остова молекул — каркаса создаваемого вещества. Обычно наибольшую трудность представляет задача построения остова органической молекулы.

Остов молекулы может быть циклическим или ациклическим, иметь линейную или разветвлённую структуру. В него могут быть включены *гетероатомы* (N, S, O).

Построение углеродного скелета (остова) молекулы

Химические реакции, с помощью которых возможно создание углеродного скелета молекулы, подразделяются **на три основные группы**:

- *конструктивные реакции*, приводящие к созданию новых связей углерод — углерод;
- *деструктивные реакции*, приводящие к разрушению связей углерод — углерод;
- процессы *изомеризации*, в которых одновременно и разрушаются, и образуются углеродные связи.

Рассмотрим более подробно примеры тех химических реакций, в которых углеродный скелет молекулы претерпевает те или иные превращения по сравнению с исходными веществами, выбранными для синтеза.

Реакции изомеризации. В качестве примера обсудим *гидролиз неопентилхлорида*. Неопентиловый спирт, имеющий такой же углеродный скелет, как и у исходного алкилгалогенида, в этой реакции не получается, так как образующийся на промежуточном этапе неустойчивый первичный неопентильный катион успевает перегруппироваться в более термодинамически стабильный — третичный, который далее и подвергается атаке нуклеофила. Схема этого процесса выглядит так:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2Cl \xrightarrow[-\ NaCl]{NaOH\ (водн.\ р\text{-}р)} \begin{cases} \not\longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2OH \\ \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

неопентилхлорид

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-Cl \underset{-\ Cl}{\rightleftarrows} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{\oplus}{C}H_2 \rightleftarrows CH_3-\underset{CH_3}{\overset{\oplus}{C}}-CH_2-CH_3$$

неопентильный катион (первичный) — третпентильный катион (третичный)

Вспомним, что происходит при алкилировании бензола пропилхлоридом. Главным продуктом этой реакции является *изопропилбензол* вследствие изомеризации образующегося первичного катиона во вторичный:

$$C_6H_6 + CH_3-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow[-\ HCl]{AlCl_3} C_6H_5-CH(CH_3)-CH_3$$

изопропилбензол (главный продукт)

$$CH_3-CH_2-CH_2-Cl + AlCl_3 \rightleftarrows CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2 + [AlCl_4]^-$$

$$\updownarrows$$

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$$

Поэтому, если надо синтезировать именно пропилбензол, приходится изменять стратегию выбора исходных реагентов. Например, провести вначале реакцию ацилирования с последующим восстановлением образующегося кетона до углеводорода:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2-C{\lt}^{O}_{Cl} \xrightarrow[-\ HCl]{AlCl_3} C_6H_5-C(=O)-CH_2CH_3 \xrightarrow[t]{HCl,\ Zn/Hg} C_6H_5-CH_2CH_2CH_3$$

Конструктивные реакции. Реакции, в процессе которых происходит наращивание углеродной цепи, называются *конструктивными*. К ним относится известная *реакция Вюрца*. На первом этапе образуется металлорганическое соединение, которое потом взаимодействует с новой молекулой алкилгалогенида. Напомним схему этого процесса:

$$RX + 2\,Na \xrightarrow[-\,NaX]{} RNa \xrightarrow[-\,NaX]{+\,RX} R{-}R$$

Реакция Вюрца используется предпочтительно для *синтеза симметричных алканов*. В противном случае реакция осложняется образованием побочных продуктов, что снижает препаративную ценность этого процесса:

$$R'X + 2Na + R''X \xrightarrow[-\,2NaX]{} R'{-}R'' + R'{-}R' + R''{-}R''$$

Для наращивания углеродной цепочки могут быть использованы *альдольная* и *кротоновая конденсация*:

$$CH_3{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}} + H{-}\overset{\alpha}{C}H_2{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{OH^-} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}}$$

Альдегидная группа, обладая *акцепторным* действием, активирует атомы водорода при α-углеродном атоме; они и принимают участие в реакции присоединения по карбонильной группе.

Деструктивные реакции. Реакции, в которых происходит сокращение углеродной цепи, называют *деструктивными*. Из хорошо известных и изученных ранее к таким реакциям относятся:

1) *сплавление солей карбоновых кислот с твёрдой щёлочью:*

$$CH_3COONa + NaOH\ (\text{тв.}) \xrightarrow{t} CH_4 + Na_2CO_3$$

2) *озонирование алкенов*. В процессе озонирования алкенов также происходит расщепление углеродного скелета по месту расположения двойной связи:

$$CH_3CH{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[-\,H_2O_2]{+\,O_3,\ H_2O,\ Zn} CH_3CHO + CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3$$

Введение, замена, удаление функциональных групп

Важным этапом синтеза нового вещества с заданными свойствами является *введение функциональной группы* в его молекулу. На этом пути могут возникать различные трудности, одна из которых заключается в том, что в ходе синтеза необходимо ввести требуемый заместитель в строго определённое положение, не затронув при этом другой реакционноспособный фрагмент молекулы. Один из подходов при решении подобной задачи предполагает временное изменение того участка молекулы, который надо защитить от взаимодействия с реагентом.

Рассмотрим эту ситуацию на примере анилина. Аминогруппа – сильный *орто-пара*-ориентант. Введение нового заместителя идёт сразу в *орто-* и *пара*-положения. Как осуществить введение одной группы в молекулу анилина, не затронув другие реакционноспособные участки молекулы? Как защитить аминогруппу от окисления?

Рассмотрим схему синтеза одного из первых противомикробных препаратов – *стрептоцида*:

$$C_6H_6 \xrightarrow{(1)} C_6H_5NO_2 \xrightarrow{(2)} C_6H_5NH_2 \xrightarrow{(3)} C_6H_5NH{-}COCH_3 \xrightarrow{(4)\ HO{-}SO_2Cl}$$

$$\xrightarrow{(4)\ HO{-}SO_2Cl} p\text{-}CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2Cl \xrightarrow[-\ NH_4Cl]{(5)\ 2NH_3} p\text{-}CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 \xrightarrow{(6)\ H_2O,\ H^{\oplus}} p\text{-}NH_2{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2$$

На стадии (3) осуществлялась *защита* аминогруппы $-NH_2$, а на стадии (6) – её *снятие*. Таким образом, проведя предварительную защиту, удалось заблокировать подход электрофильного агента к *орто*-положениям бензольного кольца.

Ещё один пример – *пептидный синтез*. Стратегическая цель пептидного синтеза – обеспечение определённой последовательности аминокислотных остатков в молекуле пептида. Эта цель достигается использованием на определённых этапах пептидного синтеза защиты одних и активации других функциональных групп.

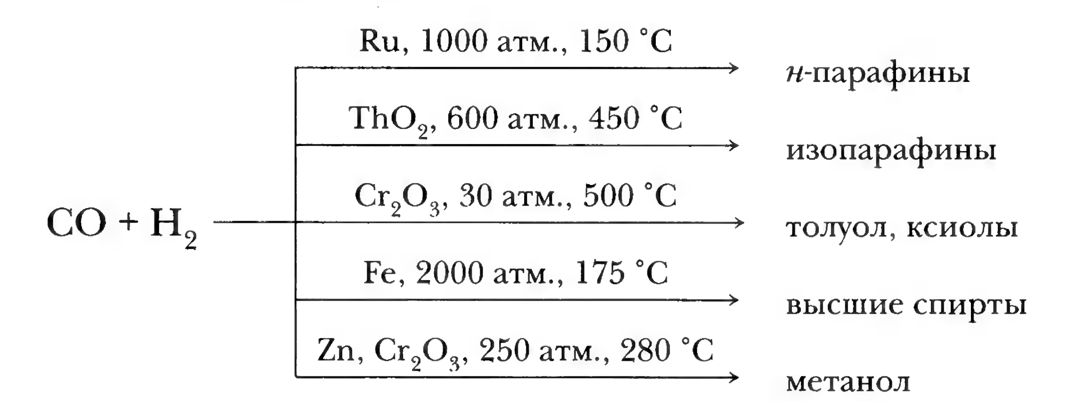
Выбор сырья для синтеза

И наконец, при планировании органического синтеза существенным является *выбор исходного сырья*, которое должно быть дешёвым и доступным. Наиболее важными источниками природных органических соеди-

нений являются полезные ископаемые: каменный уголь (каменноугольная смола), нефть и природный газ.

Метан (составная часть природного газа) – ценное сырьё. При нагревании его без доступа воздуха до 1000 °C образуются *сажа* и *водород*. Окислением метана получают *метанол*, хлорированием синтезируют важнейшие *растворители* (хлористый метилен, хлороформ, четырёххлористый углерод). При высокотемпературном (800–900 °C) взаимодействии метана с водой с участием катализаторов (никеля или оксидов магния и алюминия) образуется смесь водорода и угарного газа – *синтез-газ* ($CO + H_2$).

На основе синтез-газа, варьируя условия (катализатор, температура, давление), В.Н. Ипатьев (1867–1952), русский химик-органик, разработал методы синтеза парафинов нормального и разветвлённого строения, ароматических углеводородов, спиртов:



Основные выводы

1. Синтез соединения начинается с составления плана его получения: выбор исходных веществ, последовательности реакций и условий проведения экспериментов.
2. Химические реакции, в которых планируется создание остова молекулы, подразделяются на три основные группы:
   • конструктивные реакции, приводящие к созданию новых связей углерод – углерод;
   • деструктивные реакции, приводящие к разрушению связей углерод – углерод;
   • процессы *изомеризации* остова молекулы, в которых одновременно и разрушаются, и образуются углеродные связи.
3. При планировании органического синтеза существенным является выбор исходного сырья, которое должно быть дешёвым и доступным. Наиболее важными источниками природных органических соединений являются каменный уголь (каменноугольная смола), нефть и природный газ.

Ключевые понятия. Стратегия синтеза • Остов молекулы • Защита группы

Вопросы и задания

❖ **1.** Запишите представленную на с. 400 схему синтеза стрептоцида с указанием всех условий.

❖ **2.** Почему нельзя получить спирт по реакции $RMgX + BrCH_2CH_2OH$?

❖ **3.** Предложите метод синтеза анестезина (этилового эфира *п*-аминобензойной кислоты), используя в качестве исходных соединений природный газ и любые неорганические реагенты.

◆ **4.** Что такое стерео- и хемоселективные реакции? Приведите соответствующие примеры.

◆ **5.** 2,3-Дихлор-4-нитротолуол последовательно обработали следующими реагентами: а) смесью азотной и серной кислот при нагревании; б) хлором в мольном соотношении 1 : 1 при освещении ультрафиолетовым светом; в) водным раствором гидроксида калия при кипячении; г) подкисленным серной кислотой водным раствором перманганата калия при нагревании; д) этанолом в присутствии серной кислоты; е) железом в соляной кислоте; ж) холодным раствором КОН; з) раствором гидроксида натрия при кипячении. Определите строение всех образующихся органических соединений, напишите уравнения реакций.

§ 66. Высокомолекулярные соединения*

Синтетические полимеры на основе углеводородов

При крекинге нефти образуются алкены (*этилен*, *пропен*, *изобутилен* и т. д.), при ароматизации и последующем дегидрировании можно *получить стирол* (*винилбензол*). Эти непредельные углеводороды далее используются при получении спиртов, галогенопроизводных углеводородов, лекарственных препаратов, пластмасс.

Из получаемой при крекинге нефти бутан-бутеновой фракции и последующем ступенчатом дегидрировании выделяют *бутадиен-1,3*, а из изопентан-изопентеновой – *2-метилбутадиен-1,3* (*изопрен*).

Эти сопряжённые диеновые углеводороды, алкены, стирол – важнейшее сырьё для получения синтетических полимерных материалов. Приведём примеры наиболее значимых углеводородов, используемых в качестве такого сырья:

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

дивинил
(бутадиен-1,3)

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$

изопрен
(2-метилбутадиен-1,3)

$C_6H_5{-}CH{=}CH_2$

стирол
(винилбензол)

Полимеры – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся структурных звеньев.

Полимеры образуются из мономеров в реакциях *полимеризации* или *поликонденсации*. Для получения полимера (высокомолекулярного соединения) из конкретного мономера необходимо, чтобы в его молекулах были кратные связи или функциональные группы. В результате реакций поликонденсации наряду с полимером образуется низкомолекулярный продукт, например вода, аммиак. В результате реакций полимеризации образуется единственный продукт – высокомолекулярное органическое соединение. Так, например, из этилена получают полиэтилен, из пропилена – полипропилен, из бутадиена-1,3 – полибутадиен:

$$nH_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{t,\,p,\,\text{кат.}} \left(-CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}- \right)_n$$

пропен (пропилен) полипропилен

Использование полимеров в существенной степени определяется их свойствами. Свойства же полимеров зависят от их химического строения (природы мономеров), степени полимеризации, расположения в пространстве структурных звеньев. На физико-химические характеристики полимеров влияют и условия проведения процесса полимеризации.

Реакции полимеризации

Различают четыре типа реакций полимеризации: *радикальная, катионная, анионная* и *координационная*. Что лежит в основе такой классификации? Природа того инициатора, который активирует молекулу мономера. Рассмотрим механизм радикальной полимеризации.

Радикальная полимеризация. При радикальной полимеризации в качестве инициаторов обычно выступают органические перекиси, например *перекись бензоила*, которая, легко образуя свободные радикалы, инициирует процесс полимеризации стирола. Схема образования свободных радикалов такова:

$$C_6H_5CO{-}O \wr O{-}COC_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5CO^{\bullet}$$

Образующиеся радикалы взаимодействуют с молекулами непредельных углеводородов и генерируют образование новых радикалов, что может быть проиллюстрировано схемой на примере полимеризации стирола.

Весь процесс состоит из трёх этапов: начало цепи, рост цепи и обрыв цепи.

1. *Начало цепи.* Образование радикала по схеме:

$$R^{\bullet} + CH_2{=}CH(C_6H_5) \longrightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5)$$

стирол радикал бензильного типа

2. *Рост цепи:*

$$\xrightarrow{nH_2C=CH-C_6H_5} \ldots \longrightarrow R{-}[CH_2{-}CH(C_6H_5)]_n{-}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5)$$

радикал бензильного типа

$$\xrightarrow{nH_2C=CH-C_6H_5} \ldots \longrightarrow R{-}[CH_2{-}CH(C_6H_5)]{-}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5)$$

мономер радикал бензильного типа

Реакция заканчивается, когда в реакционной системе не остаётся свободных радикалов, которые исчезают в процессе *рекомбинации радикалов,* либо в процессе с участием *ингибиторов.*

3. *Обрыв цепи.* Рекомбинация радикалов:

$$R{-}[CH_2{-}CH(C_6H_5)]_n{-}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5) + (C_6H_5)\dot{C}H{-}CH_2{-}[CH_2{-}CH(C_6H_5)]_n{-}R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}[CH_2{-}CH(C_6H_5)]_n{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}[CH_2{-}CH(C_6H_5)]_n{-}R$$

Радикальная полимеризация этилена проходит в жёстких условиях: при температуре 100 °С и высоком давлении (примерно 2000 атм). Получаемый полиэтилен имеет разветвлённую структуру (см. с. 87).

Анионная и координационная полимеризация. В анионной полимеризации роль инициаторов выполняют нуклеофильные частицы: амид-ион (NH_2–), алкоксид-ион (RO^-), литийорганические соединения.

Так, акрилонитрил ($CH_2{=}CH{-}CN$), получаемый из ацетилена и циановодорода, полимеризуется по анионному типу с образованием акрилонитрила. Инициатором полимеризации является амид натрия:

$$nCH_2{=}\underset{\substack{|\\CN}}{CH} \xrightarrow{NaNH_2} \left[-CH_2{-}\underset{\substack{|\\CN}}{CH}-\right]_n$$

акрилонитрил — полиакрилонитрил

Координационная полимеризация осуществляется под действием металлорганических катализаторов – хлорид титана(IV) с триэтилалюминием (катализатор Циглера – Натта; Нобелевская премия 1963 г.). Катализатор выполняет роль матрицы, на которой растёт полимерная цепь.

Реакции поликонденсации

В качестве примера реакции поликонденсации можно привести реакции, лежащие в основе получения синтетических волокон – *капрона* и *лавсана*:

$$\left[-NH{-}(CH_2)_5{-}\underset{\substack{\|\\O}}{C}-\right]_n$$

поликапроамид (капрон)

$$\left[-O{-}CH_2CH_2{-}O{-}\underset{\substack{\|\\O}}{C}{-}C_6H_4{-}C-\right]_n$$

полиэтилентерафталат (лавсан)

Основные выводы

1. Полимеры – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся структурных звеньев. Они образуются в реакциях полимеризации и поликонденсации.
2. В результате реакций поликонденсации наряду с полимером образуется низкомолекулярный продукт, например вода, аммиак. В результате реакций полимеризации образуется единственный продукт – высокомолекулярное органическое соединение.

Ключевые понятия. Полимеризация • Поликонденсация

Вопросы и задания

◇ **1.** Напишите уравнения реакций полимеризации, в ходе которых можно получить полимеры: а) поливинилхлорид из хлорэтена; б) тефлон из тетрафторэтилена.

❖ **2.** Напишите уравнения реакций полимеризации, лежащих в основе синтеза полистирольных пластмасс и бутадиенстирольного каучука.

❖ **3.** В каких условиях получают полиэтилен низкого и высокого давления? Как различаются по свойствам образующиеся полимерные продукты?

❖ **4.** Полипропилен занимает промежуточное положение между пластмассами и волокнами: он идёт на изготовление волокон для ковров и при этом может быть использован как пластик, аналогично полиэтилену. Предложите метод синтеза полипропилена, используя в качестве исходного сырья ацетилен и любые неорганические соединения. Укажите условия реакций.

◆ **5.** Известно, что шерсть и шёлк по своему строению похожи на белок: это полимеры, получающиеся в реакции поликонденсации и содержащие *амидные* (или *пептидные*) связи –CONH. Запишите уравнение реакции поликонденсации, в результате которой образуются полиамидные волокна – нейлоны, используя 1,6-диаминогексан и адипиновую кислоту ($HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$).

◆ **6.** Какая реакция лежит в основе получения ацетатного волокна? Какая реакция лежит в основе синтеза капрона?

◆ **7.** На примере биополимеров обсудите роль водородных связей в органической химии.

Лабораторные опыты

1. Растворимость иода в *н*-гексане и в воде. Экстракция *н*-гексаном иода из водного раствора

В пробирку поместите несколько кристалликов иода (на кончике шпателя). Добавьте 5 мл воды. Закройте пробирку пробкой и смесь взболтайте. Раствор приобретает едва заметную бледно-жёлтую окраску (иод плохо растворим в воде).

В другую пробирку также поместите несколько кристалликов иода и добавьте 5 мл *н*-гексана. Закройте пробирку пробкой и смесь взболтайте. Раствор приобретает интенсивную ярко-красную окраску. Иод, являясь неполярным веществом, гораздо лучше растворяется в неполярном растворителе.

В первую пробирку (с иодной водой) добавьте 2 мл гексана, закройте пробирку пробкой и взболтайте. Иод из водного раствора переходит в гексан, где его растворимость выше. Это один из примеров *экстракции* – извлечения органическим растворителем растворённого в воде вещества.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Что такое экстракция?
2. Какие растворители предпочтительно использовать в качестве экстрагентов?

2. Отношение предельных углеводородов к раствору перманганата калия

В пробирку налейте 2–3 мл гексана и добавьте1–2 мл раствора перманганата калия (раствор последнего должен быть такой концентрации, чтобы окраска была розовая). Закройте пробирку пробкой и смесь взболтайте. Наблюдается расслоение жидкости (вода и гексан не смешиваются). Алканы не реагируют с раствором перманганата калия.

3. Отношение каучука и резины к органическим растворителям

В три пробирки налейте по 2 мл воды, гексана и этилового спирта. В каждую из пробирок опустите по кусочку каучука. Повторите опыт, взяв вместо каучука по кусочку резины. Сравните отношение каучука и резины к органическим растворителям и к воде и дайте объяснения своим наблюдениям.

4. Свойства бензола

В две пробирки налейте по 5–6 капель бензола. В одну из них добавьте 1–2 мл бромной воды, а в другую – 1–2 мл раствора перманганата калия. Встряхните обе пробирки. Проведите наблюдения.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Почему растворы бромной воды и перманганата калия не обесцвечиваются при добавлении бензола?
2. Почему в пробирке с бромной водой при добавлении бензола жёлтая окраска перешла в верхний (бензольный слой), а в пробирке с раствором перманганата калия окрашенным остался нижний водный слой?

5. Растворимость спиртов в воде

В отдельные пробирки залейте по 1–2 мл этилового и изопентилового спиртов. Добавьте к ним по 2–3 мл воды и взболтайте. Отметьте, что этиловый спирт полностью растворился в воде, а изопентиловый спирт отделяется при отстаивании в виде маслянистого слоя над водой.

Ответьте на следующие вопросы:

1. В чём причина различного поведения спиртов в воде?
2. Почему изопентиловый спирт образует верхний слой, а не наоборот?

6. Окисление спирта в альдегид

Возьмите кусок медной проволоки длиной примерно 20 см. Одним концом проволоки оберните карандаш (примерно 1,5–2 см по высоте). Полученную медную спиральку прокалите в пламени спиртовки. Выньте её из пламени спиртовки и наблюдайте почернение спиральки вследствие образования оксида меди (II).

В пробирку налейте 1 мл этилового спирта. Внесите в пробирку горячую медную спиральку. Ещё до того, как спиралька соприкоснётся с жидкостью, пары этанола восстанавливают оксид меди (II): спиралька розовеет вследствие восстановления меди.

7. Окисление этилового спирта хромовой смесью

В пробирке смешайте 2 мл 5 %-го раствора дихромата калия, 1 мл 20 %-го раствора серной кислоты и 0,5 мл этилового спирта. Отметьте цвет раствора. Осторожно нагрейте смесь на пламени горелки до начала изменения цвета. При этом появляется характерный запах уксусного альдегида, образующегося в результате реакции.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Почему цвет раствора изменяется с оранжевого до синевато-зелёного? Напишите уравнение реакции окисления этилового спирта.
2. Можно ли заменить серную кислоту в данной реакции на соляную?

8. Растворимость глицерина в воде. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (II)

Опыт 1. В пробирку налейте 1 мл глицерина и добавьте столько же воды, пробирку интенсивно встряхните. Наблюдайте, как глицерин растворяется в воде. Затем добавьте в два раза больше воды и снова встряхните пробирку.

Опыт 2. В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди (II) и 2 мл раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку прилейте 1 мл глицерина и интенсивно встряхните пробирку.

Отметьте цвет образовавшегося раствора. Произошло ли растворение осадка?

Ответьте на следующие вопросы:

1. Какая реакция лежит в основе получения гидроксида меди (II)? Напишите уравнение реакции.
2. Почему при добавлении глицерина к осадку гидроксида меди (II) осадок растворяется? С чем связано появление интенсивного окрашивания раствора? Напишите уравнение реакции глицерина с гидроксидом меди (II).
3. Будут ли этиловый и изопентиловый спирты реагировать с гидроксидом меди (II)?

9. Окисление муравьиного альдегида аммиачным раствором оксида серебра (I)

В пробирку, содержащую 1 мл формалина (40 %-й водный раствор формальдегида), прибавьте несколько капель аммиачного раствора оксида серебра. Пробирку слегка нагрейте на газовой горелке.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Что наблюдается в пробирке?
2. Почему поверхность стекла становится зеркальной?
3. Напишите уравнение реакции.

10. Отношение олеиновой кислоты к бромной воде и раствору перманганата калия

Налейте в две пробирки по 5 мл олеиновой кислоты, затем добавьте в первую пробирку 5 мл бромной воды, а во вторую — 5 мл водного раствора

перманганата калия. Пробирки закройте пробками и интенсивно встряхните. Растворы в пробирках обесцветятся.

Ответьте на следующие вопросы:

1. О чём свидетельствуют результаты эксперимента?
2. Какие непредельные кислоты, обнаруженные в составе жиров, поведут себя аналогичным образом?
3. Запишите уравнения химических реакций.

11. Отношение жиров к воде и органическим растворителям. Доказательство непредельного характера жиров

Опыт 1. В каждую из пробирок налейте по 2 мл: в одну – бензина, в другую – воды, в третью – этилового спирта, в четвёртую – толуола. В каждую пробирку поместите по кусочку жира и интенсивно встряхните пробирки.

Опыт 2. В одну пробирку налейте 2 мл растительного масла, а во вторую пробирку поместите кусочек твёрдого животного жира. Пробирку с твёрдым жиром нагрейте над пламенем спиртовки для того, чтобы жир полностью расплавился. В каждую пробирку добавьте немного бромной воды.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Одинаково ли жир растворяется в воде и органических растворителях?
2. В какой из пробирок бромная вода обесцвечивается лучше?

12. Омыление жиров

В фарфоровую чашку поместите 3 г жира, с помощью мерного цилиндра прилейте 7 мл раствора гидроксида натрия. Добавьте 1 мл этилового спирта для ускорения реакции. Установите фарфоровую чашку на кольцо штатива и нагревайте смесь над пламенем спиртовки. Смесь кипятите 15–20 минут, постоянно помешивая стеклянной палочкой и добавляя воду до исходного уровня. Чтобы проверить, не остался ли прореагировавший жир, влейте немного горячей смеси в пробирку с горячей водой.

Если при охлаждении на поверхности воды не всплывают капельки жира, то процесс омыления завершён. Если капельки жира всплывают, тогда кипячение смеси продолжайте. После окончания реакции омыления к полученной массе добавьте 0,5 г хлорида натрия и кипятите ещё 1–2 минуты.

Обратите внимание на вещество, которое образовалось на поверхности воды в результате проделанного опыта.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Какие продукты образуются при омылении жиров? Запишите уравнение реакции.
2. Что указывает на завершение процесса омыления жира?

13. Взаимодействие раствора глюкозы с гидроксидом меди (II) и аммиачным раствором оксида серебра (I)

Опыт 1. В пробирку налейте 2 мл водного раствора глюкозы, 3 мл водного раствора гидроксида натрия. Затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II). Наблюдается тёмно-синее окрашивание раствора. Пробирку с полученным раствором возьмите держателем и нагрейте над пламенем спиртовки. Образуется жёлтый, а затем кирпично-красный осадок.

Опыт 2. В две пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата серебра и добавляйте по каплям разбавленный водный раствор аммиака. Образуется осадок оксида серебра, который затем растворяется в избытке водного раствора аммиака. Прекратите добавление раствора аммиака, когда от одной капли растворится последняя порция оксида серебра. Затем в одну из пробирок добавьте 1 мл 10 %-го раствора глюкозы. Пробирку поместите в стакан с горячей водой. Стенки пробирки с раствором глюкозы через некоторое время покрываются тонким слоем серебра. Образуется «серебряное зеркало».

Ответьте на следующие вопросы:

1. Почему без нагревания глюкозы с гидроксидом меди (II) наблюдается тёмно-синее окрашивание раствора?
2. Почему проведение этой же реакции при нагревании приведёт к образованию кирпично-красного осадка?
3. Запишите уравнения реакций.

14. Взаимодействие крахмала с иодом. Гидролиз крахмала

Опыт 1. Налейте в пробирку 4 мл воды и растворите в ней немного крахмала. Интенсивно встряхните пробирку. В другую пробирку налейте воды и нагрейте над пламенем спиртовки до кипячения. Вливайте постепенно смесь из первой пробирки в пробирку с кипящей водой, постоянно взбалтывая раствор. Полученный клейстер разбавьте холодной водой в отношении 1 : 20 и поместите по 3 мл этого раствора в две чистые пробирки. В одну из пробирок добавьте несколько капель спиртового раствора иода, а в другую – раствор иодида калия. В первой пробирке появляется синее окрашивание.

Опыт 2. В пробирку налейте 2 мл крахмального клейстера, добавьте примерно 6 мл воды и по каплям добавьте 0,5 мл раствора серной кислоты. Возьмите пробирку держателем и прокипятите смесь в течение 5 минут. Наблюдайте, что происходит с крахмалом при его нагревании в присутствии серной кислоты. Затем нейтрализуйте смесь раствором гидроксида натрия и добавьте немного свежеприготовленного осадка гидроксида меди (II). Содержимое пробирки вновь нагрейте. Появляется осадок жёлтого, а затем кирпично-красного цвета.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Как вы объясните результаты эксперимента?
2. Каким образом в этих реакциях проявил бы себя другой полисахарид — целлюлоза?
3. Напишите уравнения реакций.

15. Цветные реакции белков

Опыт 1. *Ксантопротеиновая реакция.* Налейте в пробирку водный раствор белка и добавьте немного концентрированной азотной кислоты. Белок свёртывается и медленно окрашивается в жёлтый цвет. При нагревании окрашивание становится интенсивнее. При добавлении избытка аммиака окраска переходит в оранжевую.

Опыт 2. *Биуретовая реакция.* Налейте в пробирку 1 мл раствора белка и добавьте 2 мл раствора гидроксида натрия, затем несколько капель разбавленного раствора сульфата меди (II). Смесь в пробирке окрашивается в фиолетовый или красно-фиолетовый цвет.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Какие аминокислоты, входящие в состав белка, ответственны за результат ксантопротеиновой реакции?
2. Запишите структурные формулы этих кислот.

16. Денатурация белков

В пробирку налейте раствор белка, возьмите её держателем и нагрейте над спиртовкой. Образуется белый осадок свернувшегося белка. Отфильтруйте полученную смесь и перенесите осадок в пробирку. Попробуйте растворить в воде отфильтрованный белок. Растворения не происходит даже при нагревании.

Налейте в две пробирки по 1 мл раствора белка. В первую — добавьте 1 мл раствора формальдегида, а во вторую — 1 мл этилового спирта. Происходит свёртывание белка. Отфильтруйте свернувшийся белок и попробуйте растворить его в воде. Белок не растворяется.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Как бы вы определили: что такое процесс денатурации белков?
2. Чем он может быть вызван?

Практические работы

1. Качественный анализ органических соединений

1.1. Обнаружение углерода и водорода в органическом соединении (парафине)

Присутствие углерода в органических соединениях в большинстве случаев может быть обнаружено по обугливанию вещества при осторожном его прокаливании.

Наиболее точным методом определения углерода и одновременно с ним водорода является сожжение органического вещества в смеси с мелким порошком оксида меди. Углерод образует с кислородом оксида меди (II) углекислый газ, а водород – воду:

$$C_{13}H_{28} + 40CuO \rightarrow 13CO_2 + 14H_2O + 40Cu$$

Проведение опытов

Соберите прибор, как показано на рис. 70. Смесь 1–2 г оксида меди (II) и ~ 0,2 г парафина хорошо перемешайте и поместите на дно пробирки. Сверху насыпьте ещё немного оксида меди (II). В верхнюю часть пробирки введите в виде пробки небольшой кусочек ваты и насыпьте на неё тонкий слой белого порошка безводного сульфата меди (II). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в комочек ваты с сульфатом меди (II). Нижний конец газоотводной трубки должен быть погружён в пробирку с раствором гидроксида кальция. Нагрейте пробирку в пламени горелки. Если пробка плотно закрывает пробирку, то через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выходить пузырьки газа. Как только раствор гидроксида кальция помутнеет, пробирку с ним следует удалить и продолжать нагревание, пока пары воды не достигнут белого порошка сульфата меди (II) и не вызовут его посинения.

После изменения окраски сульфата меди (II) следует прекратить нагревание.

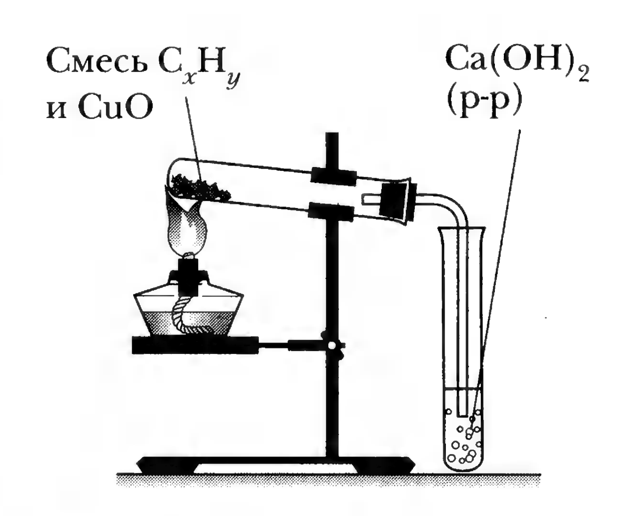


Рис. 70. Прибор для качественного обнаружения углерода и водорода в органическом соединении

Ответьте на следующие вопросы:

1. Почему помутнел раствор гидроксида кальция?
2. Почему белый порошок сульфата меди (II) стал голубым?

1.2. Обнаружение галогенов в органических соединениях (проба Бейльштейна)

Наличие атомов галогенов в молекулах органических соединений можно обнаружить при помощи характерной реакции окрашивания пламени, предложенной русским химиком Ф.Ф. Бейльштейном.

Для проведения опыта требуется медная проволока длиной около 10 см, загнутая на одном конце петлёй и вставленная другим концом в небольшую пробку.

Держа за пробку, прокалите петлю проволоки до исчезновения посторонней окраски пламени. Остывшую петлю, покрывшуюся чёрным налетом оксида меди (II), опустите в пробирку с хлороформом, затем смоченную веществом петлю вновь внесите в пламя горелки. Сразу же появляется характерная зеленовато-голубая окраска пламени.

Ответьте на следующий вопрос:

Чем объясняется появление окраски пламени?

Составьте отчёт о работе, в котором укажите названия опытов, уравнения реакций, их условия и признаки.

2. Получение этилена и опыты с ним

Оборудование и реактивы: лабораторный штатив, три пробирки, пробка с газоотводной трубкой, резиновая трубка, мерный цилиндр на 10 мл, шпатель-ложечка, спиртовка, лучина, этиловый спирт, концентрированная серная кислота, кипелки, перманганат калия, бромная вода.

Проведение опыта

Для опытов с этиленом приготовьте две пробирки с бромной водой (по 2–3 мл) и две пробирки с разбавленным раствором перманганата калия (по 2–3 мл), подкисленным серной кислотой.

В пробирку налейте 1 мл этилового спирта и добавьте 3 мл концентрированной серной кислоты. Поместите в пробирку кипелки (маленькие кусочки пемзы) для равномерного кипения смеси при нагревании.

Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите её в лапке штатива и осторожно нагрейте (рис. 71).

Через некоторое время наблюдается постепенное потемнение реакционной смеси; в конце опыта она приобретает чёрный цвет. Образование тумана над реакционной смесью объясняется тем, что выделяющиеся газы увлекают с собой мельчайшие капельки реакционной смеси.

Рис. 71. Получение этилена

Опустите газоотводную трубку в пробирку с бромной водой. Выделяющийся газ обесцвечивает бромную воду (вторая пробирка с бромной водой служит для контроля изменения цвета).

Опустите трубку с выделяющимся этиленом в водный раствор перманганата калия. Раствор также обесцвечивается.

Зажгите лучину от спиртовки и поднесите к отверстию газоотводной трубки. Выделяющийся этилен загорится ярким, светящимся пламенем.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Чем отличаются реакции горения этилена и этана?
2. Как получают этилен в лаборатории и в промышленности? Напишите уравнения реакций.
3. Почему этилен обесцвечивает растворы бромной воды и перманганата калия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу № 1).

3. Получение уксусной кислоты, её взаимодействие с металлами и основаниями

Оборудование и реактивы: лабораторный штатив, пять пробирок, штатив для пробирок, пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, спиртовка, ацетат натрия, концентрированная серная кислота, магниевые стружки, цинк в гранулах, 10 %-й раствор гидроксида натрия, раствор уксусной кислоты, фенолфталеин.

Проведение опытов

1. Поместите в пробирку 2–3 г ацетата натрия и прилейте 1,5–2 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, закрепите пробирку на лапке штатива и опустите конец газоотводной трубки в другую пробирку (рис. 71). Смесь нагревайте над пламенем спиртовки до тех пор, пока в пробирке-приёмнике не соберётся 1–2 мл жидкости.
2. В две пробирки налейте по 1 мл раствора уксусной кислоты. В одну из них всыпьте немного магниевых стружек, а во вторую — несколько гранул цинка. В первой пробирке происходит бурная реакция, во второй пробирке реакция протекает спокойно.
3. В пробирку налейте 1 мл раствора гидроксида натрия и добавьте несколько капель раствора фенолфталеина. Появляется розовая окраска. Постепенно по каплям добавляйте в пробирку раствор уксусной кислоты и встряхивайте пробирку. Происходит обесцвечивание раствора.

4. Распознавание волокон

Оборудование и реактивы: два стеклянных стакана на 100 мл, пинцет, образцы волокон (шерсть, хлопок натуральный шёлк, капрон), спиртовка, концентрированная азотная кислота.

Проведение опытов

В один стеклянный стаканчик налейте концентрированную азотную кислоту, в другой – воду. Опустите поочерёдно в стакан с кислотой волокна шерсти, хлопка, искусственного и натурального шёлка. Шерсть и натуральный шёлк окрасятся в жёлтый цвет, хлопок не окрасится, капрон растворится. Промойте волокна в стакане с водой. Жёлтое окрашивание шерсти остаётся даже после промывки.

Возьмите пинцетом кусочек волокна и подожгите над спиртовкой. Такой же опыт проведите с волокнами натурального шёлка, хлопка и капрона. Шерсть и натуральный шёлк горят медленно, появляется запах жжёных перьев. Хлопок горит быстро, чувствуется запах жжёной бумаги. Капрон плавится.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Каков химический состав шерсти и шёлка?
2. В результате какого процесса образуется полимерное соединение капрон? Напишите уравнение реакции.
3. Чем объяснить различное поведение волокон в данном эксперименте?

Составьте отчёт о работе (см. практическую работу № 1).

5. Реакция диенового синтеза (синтез аддукта[1] антрацена и малеинового ангидрида)*

Реакция диенового синтеза была открыта немецкими химиками-органиками Отто Дильсом и Куртом Альдером в 1928 г. А в 1950 г. учёным была присуждена Нобелевская премия по химии «за открытие и усовершенствование метода диенового синтеза». По значению эта реакция не уступает синтезам с использованием реактива Гриньяра.

Реакция Дильса – Альдера открыла путь к синтезу сложнейших по структуре органических соединений, многие из которых являются лекарственными препаратами, биологически активными соединениями. В настоящее время эта реакция включена в обширный и интереснейший класс согласованных реакций циклоприсоединения.

Выполнение работы

Для синтеза используется прибор, приготовленный заранее (рис. 72).

В круглодонную колбу на 100 мл загружают эквимолекулярные количества (по 0,03 моль) антрацена и малеинового ангидрида, добавляют 16 мл бен-

[1] *Аддукт* – продукт диенового синтеза.

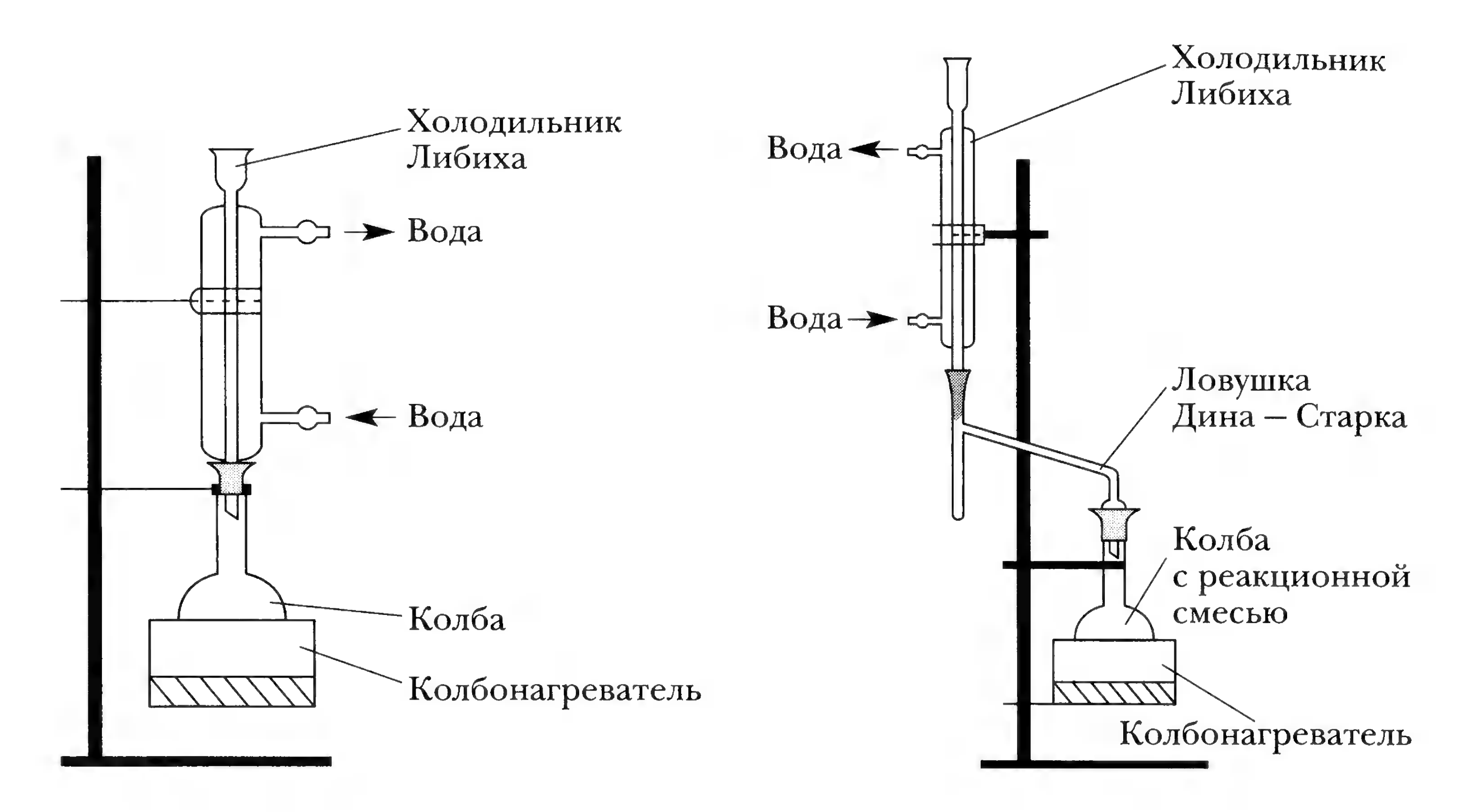


Рис. 72. Установка для проведения реакции диенового синтеза

Рис. 73. Установка для проведения синтеза сложного эфира

зола и кипятят с обратным холодильником на закрытом колбонагревателе в течение 1 часа.

По окончании реакции колбу охлаждают, отделяют выпавшие кристаллы и измеряют температуру плавления (кристаллы предварительно необходимо тщательно высушить).

При оформлении отчёта по выполненной работе ответьте, почему антрацен, являясь конденсированным ароматическим соединением, может вступать в реакцию диенового синтеза подобно диеновым углеводородам, а бензол – нет.

6. Синтез сложного эфира

Выполнение работы

Для синтеза используется прибор, собранный заранее (рис. 73).

В колбу вносят по 0,2–0,3 моль спирта и органической кислоты, 25 мл бензола и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь энергично нагревают так, чтобы флегма интенсивно стекала с конца обратного холодильника. После того как в ловушке перестанет накапливаться вода (нижний слой), колбу охлаждают, реакционную смесь промывают водой, затем 5 %-м раствором соды и снова водой. Промытый сложный эфир сушат двумя порциями безводного хлорида кальция.

Высушенный эфир перегоняют. Если температура кипения эфира выше 150 °С, его перегоняют в вакууме водоструйного насоса.

Выход эфира составляет 60–70 % теоретического.

Ответьте на следующий вопрос:

Какую роль в этом синтезе играет бензол?

7. Метод тонкослойной хроматографии

Хроматографию как физико-химический метод разделения веществ открыл в 1903 г. русский ботаник М.С. Цвет. Изучая природный пигмент хлорофилл, он установил, что мнение об индивидуальной природе этого соединения ошибочно. Пропуская раствор хлорофилла в петролейном эфире через колонку, заполненную карбонатом кальция, М.С. Цвет обнаружил несколько окрашенных и разделённых между собой зон (рис. 74).

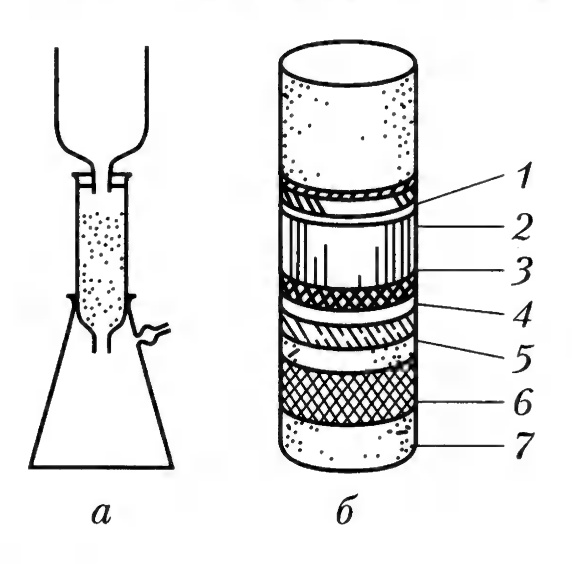


Рис. 74. Схема хроматографической колонки *(а)* и распределение окрашенных зон в столбике сорбента, образованных компонентами зелёного пигмента листьев растений *(б)*, в опытах М.С. Цвета:
1 – жёлтая (ксантофилл β);
2 – жёлто-зелёная (хлорофиллин β);
3 – зелёно-синяя (хлорофиллин α);
4, *5*, *6* – жёлтые (ксантофилл α);
7 – серая (хлорофиллин)

Именно Цветом был введён термин ***хроматография*** (от греч. *chrōma* – «цвет», *grápho* – «пишу», буквально: *«пишу цветом»*, поскольку сам учёный в первых экспериментах имел дело с разделением и анализом окрашенных веществ). В настоящее время этим методом анализируют и окрашенные, и бесцветные соединения, но старое название сохранилось.

В процессе хроматографического разделения определяемые вещества распространяются между подвижной фазой (газ или жидкость) и неподвижной. Если в качестве подвижной фазы используется газ (азот, аргон, гелий), то такой вид хроматографического анализа относят к *газовой хроматографии*. Если же подвижная фаза – жидкость, – это *жидкостная хроматография*. В зависимости от методики проведения хроматографического анализа (в колонке или в тонком слое – на пластинке, на хроматографической бумаге) хроматографию подразделяют на колоночную и хроматографию в тонком слое (ТСХ).

Для хроматографии в тонком слое получили распространение пластинки с закреплённым слоем, нанесённым на алюминиевую фольгу. Они очень удобны в обращении. Для качественной идентификации исследуемого компонента смеси в режиме тонкослойной хроматографии используется параметр R_f, определяемый как отношение пути, пройденного определяемым веществом *(a)*, к пути, пройденному подвижной фазой *(b)*, называемой также *элюентом* (рис. 75).

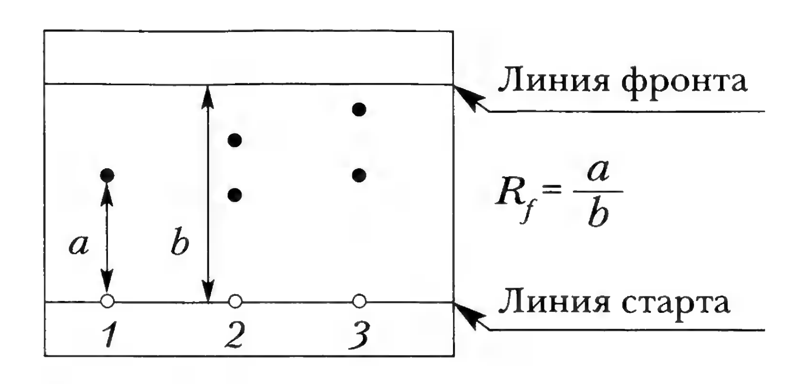


Рис. 75. Хроматограмма в тонком слое: *1*, *2*, *3* — растворы анализируемых образцов

Анализ и разделение смеси органических соединений методом тонкослойной хроматографии

Внимание! В качестве подвижных фаз в тонкослойной хроматографии часто используются смеси органических растворителей — легковоспламеняющихся жидкостей. **Хроматографические камеры не должны находиться вблизи источников открытого огня!**

Выполнение работы

Для выполнения работы используются готовые пластинки силуфола размером 25×60 мм со стационарной фазой — тонким слоем силикагеля, закреплённым крахмалом; иодная камера для проявления пластинок в парах иода; 5–6 маленьких стаканчиков (на 1–2 мл) для приготовления растворов образцов и стандартов; мерные цилиндры на 10 мл; стеклянные капилляры для нанесения анализируемых растворов (конц. ~ 1–2 %) на пластинку.

Сначала готовят растворы исследуемых веществ и стандартов. В стаканчик помещают 6 мг вещества и 5–8 капель растворителя (растворитель должен полностью растворять пробу, быть достаточно летучим и по возможности — наименее полярным). Тонкими капиллярами растворы веществ наносятся на пластинку: диаметр пятна на старте не должен превышать ~ 2 мм, стартовые точки следует наносить на расстоянии примерно 7 мм друг от друга и от края пластинки.

Пластинку помещают в проявительную камеру, в которой находится 3–5 мл подвижной фазы. После того как фронт растворителя поднимется до верхнего края пластинки (не доходя примерно 1 см до её конца), её вынимают из камеры, высушивают на воздухе в течение нескольких минут, затем детектируют разделённые соединения и рассчитывают величины R_f.

Опыт 1. Определение витамина С (аскорбиновой кислоты) в пищевых продуктах (апельсинах, лимонах, рябине, яблоках)

CH_2OH
HO—CH
O
=O
H
HO
OH

аскорбиновая кислота

Выполнение работы

На пластинку силуфола наносят 1%-й раствор аскорбиновой кислоты в качестве свидетеля и, отступая от нанесённого пятна 5–6 мм, наносят капилляром растворы анализируемых веществ (соки апельсина, рябины, лимона, яблока). Система для проявления (*подвижная фаза*): 12 мл смеси этанол—гексан (в соотношении 3 : 1 по объёму). Определение соединений осуществляют в иодной камере. Независимо можно провести определение аскорбиновой кислоты с использованием реагентов, дающих цветные реакции: аммиачным раствором оксида серебра, гексацианоферратом (III) калия.

Опыт 2. Обнаружение фенола в сточной воде методом тонкослойной хроматографии

Отобранную пробу сточной воды подкисляют разбавленной серной кислотой до pH 5. Экстрагируют эфиром органические вещества из взятой пробы. Для этого в делительную воронку наливают 100 мл сточной воды, добавляют 4 мл диэтилового эфира, встряхивают содержимое воронки несколько раз, отделяют эфирную вытяжку (верхний слой) и помещают её в чистую коническую колбу. Эту процедуру проделывают 3–4 раза с новыми порциями по 100 мл сточной воды. Эфирные вытяжки соединяют вместе, высушивают небольшим количеством $CaCl_2$ (прокалённый) в течение 20–30 минут и отфильтровывают через складчатый фильтр.

После высушивания отгоняют диэтиловый эфир из колбы Вюрца на тёплой водяной бане до объёма 2–3 мл.

Внимание! Вблизи не должно находиться никаких нагревательных приборов! Этот раствор и подготовленный раствор стандарта подвергают хроматографическому анализу.

На приготовленную стеклянную пластинку с оксидом алюминия (неподвижная фаза), на линию старта стеклянными капиллярами наносят эфирный экстракт сточной воды и свидетель – раствор фенола в эфире. В качестве подвижной фазы используют бинарную смесь бензол – этанол (15 мл; 98 : 2 по объёму). Высушенную в тяге или с помощью фена хроматографическую пластину опрыскивают свежеприготовленным раствором 0,1 г соли диазония в 20 мл 10%-го раствора соды или 1%-м раствором нитрата серебра.

Зарисуйте в тетради вид полученной хроматограммы, определите значение R_f.

Значения относительной электроотрицательности элементов (по Л. Полингу)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	**H** 2,20						**(H)**	**He**		
2	**Li** 0,98	**Be** 1,57	**B** 2,04	**C** 2,55	**N** 3,04	**O** 3,44	**F** 4,00	**Ne**		
3	**Na** 0,93	**Mg** 1,31	**Al** 1,61	**Si** 1,90	**P** 2,19	**S** 2,58	**Cl** 3,16	**Ar**		
4	**K** 0,82	**Ca** 1,00	**Sc** 1,36	**Ti** 1,54	**V** 1,63	**Cr** 1,66	**Mn** 1,55	**Fe** 1,83	**Co** 1,88	**Ni** 1,91
	Cu 1,90	**Zn** 1,65	**Ga** 1,81	**Ge** 2,01	**As** 2,18	**Se** 2,55	**Br** 2,96	**Kr**		
5	**Rb** 0,82	**Sr** 0,95	**Y** 1,22	**Zr** 1,40	**Nb** 1,60	**Mo** 2,16	**Tc** 1,9	**Ru** 2,20	**Rh** 2,28	**Pd** 2,20
	Ag 1,93	**Cd** 1,69	**In** 1,78	**Sn** 1,96	**Sb** 2,05	**Te** 2,1	**I** 2,66	**Xe** 2,60		
6	**Cs** 0,79	**Ba** 0,89	**La** 1,10	**Hf** 1,30	**Ta** 1,50	**W** 2,36	**Re** 1,90	**Os** 2,20	**Ir** 2,20	**Pt** 2,28
	Au 2,54	**Hg** 2,00	**Tl** 1,62	**Pb** 2,33	**Bi** 2,02	**Po** 2,00	**At** 2,20	**Rn**		

Физические характеристики некоторых ковалентных связей

Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность, D	Поляризуемость, $см^3 \cdot моль^{-1}$
C–C (в алканах)	0,154	347	0	1,3
C=C (в алкенах)	0,134	607	0	4,2
C≡C (в алкинах)	0,120	803	0	6,2
C–O	0,143	335	0,7	1,5
C=O	0,121	695	2,4	3,3
C–N	0,147	285	0,5	1,6
C=N	0,127	615	1,4	3,8
C≡N	0,115	866	3,1	4,8
C–F	0,140	448	1,4	1,4
C–Cl	0,176	326	1,5	6,5
C–Br	0,191	285	1,4	9,4
C–I	0,212	231	1,3	14,6
H–C (в алканах)	0,109	415	0,4	1,7
H–O (в спиртах)	0,096	464	1,5	1,7
H–N	0,101	389	1,3	1,8
N–N	0,148	163	0	2,0
N=N	0,124	418	0	4,1
N–O	0,137	200	1,0	2,4
N=O	0,122	400	3,0	4,0

Температуры кипения и плавления нормальных алканов

№ п/п	Название алкана	$t_{кип}$, °С (760 мм рт. ст.)	$t_{пл}$, °С (760 мм рт. ст.)
1	Метан	–161,5	–183
2	Этан	–88,6	–172
3	Пропан	–42,1	–188
4	Бутан	–0,5	–135
5	Пентан	36,1	–130
6	Гексан	68,7	–95
7	Гептан	98,4	–91
8	Октан	125,7	–57
9	Нонан	150,8	–54
10	Декан	174,1	–30
11	Ундекан	195,9	–26
12	Додекан	216,3	–10
13	Тридекан	235,5	–5,3
14	Тетрадекан	253,7	5,9
15	Пентадекан	270,6	10
16	Гексадекан	286,8	18,2
20	Эйкозан	342,7	37
30	Триаконтан	446,4	66

Растворимость некоторых газов в воде

Газ	Растворимость газа, мл в 1 л воды (p = 101 325 Па)		
	0 °C	20 °C	30 °C
Этан C_2H_6	93,7 (1,5 °C)	49,6 (19,8 °C)	37,5 (29,8 °C)
Этилен C_2H_4	226	122	98
Ацетилен C_2H_2	1730	1050	850
Кислород O_2	48,9	31,0	26,1
Азот N_2	23,3	151	12,8
Углекислый газ CO_2	1713	878	665

Приложение 5

Температура кипения некоторых галогенопроизводных углеводородов

Название	Формула	$t_{кип}$, °C
Фторметан	CH_3F	–78,6
Дифторметан	CH_2F_2	–51,7
Трифторметан	CHF_3	–82,2
Тетрафторметан	CF_4	–128
Хлорметан	CH_3Cl	–24,5
Дихлорметан	CH_2Cl_2	40,1
Трихлорметан (хлороформ)	$CHCl_3$	61,0
Тетрахлорметан	CCl_4	76,8
Иодметан	CH_3I	42,5
Дииодметан	CH_2I_2	180
Трииодметан (иодоформ)	CHI_3	210
Тетраиодметан	CI_4	85–100 (возгонка)

Формулы и названия важнейших карбоновых кислот по тривиальной и международной номенклатурам

Формула	Тривиальное название	Название по номенклатуре ИЮПАК	Название соли	Название ацильного радикала
$HCOOH$	Муравьиная	Метановая	Формиат	Формил
CH_3COOH	Уксусная	Этановая	Ацетат	Ацетил
CH_3CH_2COOH	Пропионовая	Пропановая	Пропионат	Пропионил
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Масляная	Бутановая	Бутират	Бутирил
$CH_3CH(CH_3)–COOH$	Изомасляная	2-Метилпропановая	Изобутират	Изобутирил
$CH_3–(CH_2)_3–COOH$	Валериановая	Пентановая	Валерат	Валерил
$CH_3–(CH_2)_4–COOH$	Капроновая	Гексановая	Капрат	Каприл
$CH_3–(CH_2)_{14}–COOH$	Пальмитиновая	Гексадекановая	Пальмитат	Пальмитил
$CH_3–(CH_2)_{16}–COOH$	Стеариновая	Октадекановая	Стеарат	Стеарил
$CH_2=CH–COOH$	Акриловая	Пропеновая	Акрилат	Акроил
$CH_2=C(CH_3)–COOH$	Метакриловая	2-Метилпропеновая	Метакрилат	Метакроил
$C_{17}H_{33}–COOH$	Олеиновая	*цис*-9-Деценовая	Олеат	Олеил
$C_6H_5–COOH$	Бензойная	Бензойная	Бензоат	Бензоил
$HOOC–COOH$	Щавелевая	Этандиовая	Оксалат	Оксалил
$HOOC–CH_2–COOH$	Малоновая	Пропандиовая	Малонат	Малоноил
$HOOC–(CH_2)_2–COOH$	Янтарная	Бутандиовая	Сукцинат	Сукционил

Предметный указатель

Оглавление